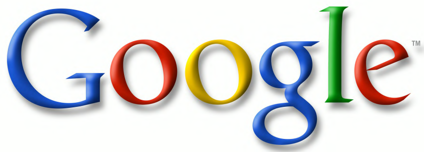



WIDENER LIBRARY
HX H71I 7


SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV·ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TS

1900
2

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1900

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1907

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Zweiter Teil

Organische Chemie

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1907

Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Säuren. Allgemeines.

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Ketonsäuren.

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

Tierische und pflanzliche Fette. Wachsarten.

Talg. Trane.

Milch. Butter. Käse.

Öle.

Seifen: Wachsarten.

Thiosäuren. Sulfosäuren.

Aldehyde.

Ketone.

Sulfone.

Stärke. Dextrin. Gummi.

Analyse des Harns.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Kohlenwasserstoffe.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Aminoderivate.

Anilidosäuren. Anilide.

Amine mit 2 und mehr At. Stickstoff.

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

Aminophenole.

Naphtol.

Phenole mit 2 und mehr At. Sauerstoff.

Alkohole.

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

Aldehyde.

Ketone.

Diketone.

Anhang: Chinole. Sulfone.

Chinone.

Campherarten.

Harze.

Theorie der Farbstoffe. Farbstoffe unbekannter Konstitution. Natürlich vorkommende Farbstoffe, Färberei, Druckerei, Bleicherei.

Flechtenstoffe. Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe.

Glucoside.

Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

Alkaloide.

Pyrongruppe.

Pyridingruppe.

Hydropyridine.

Chinolingruppe.

Isochinolin- und Acridingruppe.

Oxazine und Thiazine.

Diazine.

Tri- und Tetrazine.

Diazo-, Diazoamido- und Triazanverbindungen.

Azoverbindungen.

Formazylverbindungen. Hydrazine. Hydrazide. Hydrazone.

Organische Phosphor-, Arsen- und Siliciumverbindungen.

Eiweißstoffe. Allgemeines.

Spaltung der Eiweißstoffe. Umwandlungsprodukte.

Albumine. Globuline. Fibrin. Nucleoalbumine. Histone. Protamine.

Nucleoproteïde. Hämoglobin. Blut.

Eiweißpräparate.

Glycoproteïde. Albuminoide. Gallenstoffe.

Enzyme. Allgemeines.

Enzyme, welche Kohlehydrate spalten.

Gärung. Brot.

Enzyme, welche Tannin, Glucoside und Glyceride spalten.

Oxydierende und reduzierende Enzyme.

Proteolytische Enzyme.

Tier- und Pflanzenchemie.

Organische Chemie.

Allgemeines.

A. Michaelis. Einige Bemerkungen über das Verhältnis der anorganischen Chemie zur organischen [1]). — Als Einleitung zu den Abhandlungen über organische Selen-, Tellur-, Bor- und Phosphorverbb. weist Vf. auf die Typentheorie hin, welche die organischen Verbb. auf wenige anorganische Verbb., die sogenannten Typen, zurückführt und welche gewissermaßen eine Verschmelzung der anorganischen mit der organischen Chemie fordert, soweit sich letztere nicht nur auf den Typus CH_4 bezieht. *Frw.*

Ernst Erdmann. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe [2]). — Angesichts der erfreulichen Entwickelung der deutschen Riechstoffindustrie bringt Vf. interessante Ausführungen über das *Wesen* und die *Wirkung* der *riechenden Substanzen*. Ein Riechstoff muß flüchtig und reaktionsfähig sein, da die Geruchsempfindung nicht auf mechanischen, sondern auf chemischen Rkk. beruht. Qualität und Intensität des Geruches sind abhängig von der chemischen Konstitution des Riechstoffs. Die *spezifische Intensität eines Riechstoffs* gibt an, auf welches Vol. sein Dampf mit Luft verd. werden kann, um eben noch Geruchsempfindung hervorzurufen. Beschleunigte Verdunstung erhöht die Intensität der Geruchsempfindung. Die wichtigsten einheitlichen Riechstoffe werden in 7 Hauptgruppen eingeteilt: Aldehyde, Alkohole und Ester, Ketone, Phenole und Phenoläther, Säuren und Säureanhydride, N-haltige Substanzen, Kohlenwasserstoffe, und an Hand einer Tabelle einzeln besprochen. *Fa.*

H. Erdmann. Über das Verhalten der Geruchstoffe gegen flüssige Luft [3]). — Vf. nimmt an, daß das Verdampfungsvermögen der Riechstoffe nicht so sehr von ihrer Dampftension, als vielmehr von ihrer spez. Löslichkeit in Luft abhängig ist. Da nach Versuchen von Hannay und Hogarth [4]) das Lösungsvermögen einer Fl. für flüchtige und nichtflüchtige Stoffe sich auch bei dem aus der Fl. entstehenden Gase wiederfindet, so hat Vf. die Löslichkeit von *Citral*, *Rosenöl* und *Ionon* in flüssiger Luft untersucht und gefunden, daß diese Stoffe sich im

---

[1]) Ann. Chem. **314**, 276—280. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 103—116. — [3]) J. pr. Chem. [2] 61, 225—228. — [4]) Chem. News **41**, 103; vgl. JB. f. 1880, S. 40.

Gegensatz zu ihrer sonstigen Unlöslichkeit in Ä., W. und A. in flüssiger Luft bei — 190° merklich lösen. *Bsch.*

Albert Hesse. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe[1]). — Vf. bestreitet, daß E. Erdmann[2]) *Pyrrolderivate* im *Pomeranzenöl* und *Anthranilsäuremethylester* im *Jasminöl* zuerst nachgewiesen habe. *Fa.*

Heinrich Walbaum. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe[3]). — Prioritätsansprüche gegenüber Erdmann[4]) in bezug auf die Entdeckung des *Anthranilsäuremethylesters* im *Neroliöl.* *Fa.*

Ernst Erdmann. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe[5]). — Die Prioritätsansprüche von Hesse[6]) und Walbaum[6]) werden zurückgewiesen. *Fa.*

S. G. Hedin. Über den Einfluß einer tierischen Membran auf die Diffusion verschiedener Körper[7]). — Zu den Versuchen dienten sorgfältig gereinigte Stücke vom Dünndarm des Rindes. Eine Reihe von Lsgg. wurden daraufhin untersucht, in welchem Verhältnis ihre Diffusion in *Traubenzucker*lsg. durch die eingeschaltete Membran verzögert wird. Die Verzögerung erwies sich als ebenso groß wie beim Traubenzucker selbst bei *Mannit, Adonit, Erythrit, Glycerin, Glycocoll, Alanin,* als geringer bei *Äthylenglycol, Harnstoff, Urethan, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl-, Allylalkohol, Amylenhydrat,* KCl, KBr, KNO_3, $RbCl$, $NaCl$, $NaBr$, $NaNO_3$, $LiCl$, $LiBr$, K_2SO_4, Rb_2SO_4, Na_2SO_4, Li_2SO_4, $MgSO_4$, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$. Bei den Salzen ist die Verzögerung um so größer, je stärker sie dissoziiert sind. *Fa.*

Paul Dutoit und Louis Friderich. Über die Oberflächenspannung einiger organischen Flüssigkeiten[8]). — Von einer Reihe flüssiger organischer Verbb. wurde der Temperaturkoëffizient k der *mol. Oberflächenenergie* bestimmt, und zwar aus der kapillaren Steighöhe bei Temperaturen zwischen der gewöhnlichen und dem Sdp., bzw. (bei über 200° sd. Fll.) zwischen dem Smp. und 200°. Neu untersucht wurden: *m-Xylol, Mesitylen, Durol, Pentamethylbenzol, Anilin, Mono-* und *Dimethylanilin, Mono-* und *Diäthylanilin, o-* und *p-Toluidin, Dimethyl-o-toluidin, Diphenylamin, Aceto-, Propio-, Butyro-, p-Tolunitril, Hexan, Diphenyl, Naphtalin, Acenaphten, Diphenylmethan, s-Diphenyläthan, Pyridin, Chinolin, Aceton, Methyläthyl-* und *Methylpropylketon, Acetophenon, Benzophenon.* Die für k gefundenen Zahlen nähern sich in vielen Fällen einem Mittelwert 2,12, schwanken aber immerhin innerhalb weiterer Grenzen, als man seither annahm. Anormal verhalten sich die Kohlenwasserstoffe mit mehreren kondensierten Benzolkernen, die substituierten Aniline, das Benzophenon usw., indem k mit der Temperatur schwankt. *Fa.*

W. Louginine. Untersuchungen über die latente Verdampfungswärme einiger Nitrile und anderer Substanzen[9]). — Die Arbeit ist vor-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 240, 270. — [2]) Vgl. das vorletzte Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 419, 937. — [4]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 270, 345, 813, 1057. — [6]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [7]) Pflügers Arch. 78, 205—261; Ref. Chem. Centr. 71, I, 206—207. — [8]) Compt. rend. 130, 327—330. — [9]) Arch. ph. nat. [4] 9, 5—26.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. Allgemeiner Teil.

Auszüge aus den Urteilen über die erste Auflage.

Centralblatt für Physiologie:

Die Zusammenfassung eines großen wissenschaftlichen Gebietes zu einer Zeit, wo fast jeder Tag eine Fülle von interessanten Einzeltatsachen bringt, ohne daß es gelungen wäre, die maßgebenden Faktoren zu entdecken und Raum für eine deduktive Darstellung zu schaffen, bietet nicht geringe Schwierigkeiten.

Verfasser hat es verstanden, durch geschickte Anordnung des Stoffes (sowie durch ein ausreichendes Sachregister) dem Leser eine Orientierung über den heutigen unfertigen Stand der Eiweißchemie zu ermöglichen. Als ein besonderer Vorzug des Buches erscheint dem Ref., daß an verschiedenen Stellen auf Widersprüche in den Angaben der Autoren aufmerksam gemacht wird und daß auf diejenigen Punkte der Eiweißchemie hingewiesen wird, welche vor allem noch weiterer Klarlegung bedürfen. Bei den Zitaten ist vor allem die Literatur der letzten sieben Jahre im ausgedehntesten Maße berücksichtigt worden, wogegen die ältere Literatur mehr zurücktritt.

Dem besprochenen Werke des Verfassers ist ein großer Leserkreis gewiß, da jeder einzelne Zweig der Biologie an der Chemie der Eiweißkörper in hohem Maße interessiert sein muß, und es bisher noch kein Buch gab, welches eine ebenso gründliche und schnelle Orientierung über das große Gebiet der Eiweißkörper gestattet hätte. *(H. Friedenthal-Berlin.)*

Chemiker-Zeitung:

Die letzten drei Jahrzehnte des nunmehr zur Rüste gehenden Jahrhunderts haben zahlreiche Arbeiten entstehen sehen, die auf das bisher noch wenig durchforschte Gebiet der Eiweißkörper etwas Licht zu werfen geeignet waren. Zwar sind hier noch immer recht viele dunkle Punkte vorhanden, doch scheint es, als ob in letzter Zeit die Forschung den richtigen Weg eingeschlagen hätte, um auch an den noch dunklen Stellen Klarheit zu verbreiten. Dieses eingehendere Studium der Chemie der Eiweißkörper hat naturgemäß auch ein Anwachsen der Publikationen zur Folge, so daß eine Sammlung und Zusammenstellung der vorliegenden Literatur von einem einheitlichen Standpunkte aus recht erwünscht war. Eine solche haben wir in dem Werke von Dr. Cohnheim vor uns. Das Buch Cohnheims kann von denjenigen, welche sich mit der Chemie der Eiweißkörper beschäftigen, mit Erfolg zu Rate gezogen werden.

Pharmaceutische Zeitung:

Dieses Werk behandelt die Eiweißkörper im weitesten Sinne des Wortes sowohl in ihrem chemischen und physikalischen, als auch in ihrem physiologischen Verhalten und ihrer physiologischen Bedeutung. Für den forschenden Chemiker wird das Werk durch die zusammenfassende Art der Darstellung und die sehr zahlreichen Literaturangaben wertvoll sein, für den praktischen Chemiker nicht minder wegen der Sorgfalt, welche den Reaktionen, Spaltungsprodukten und Derivaten der einzelnen Körper gewidmet worden ist. Schließlich dürften auch die chemischen Ratgeber der modernen Nährmittelindustrie manchen lehrreichen Hinweis dem Werk entnehmen können. Dasselbe zerfällt in zwei Hauptteile. Im allgemeinen Teil werden behandelt die physikalischen, kolloidalen und chemischen Eigenschaften der Eiweißkörper, ihre Spaltungsprodukte, Einteilung und Umwandlungsprodukte. Der zweite spezielle Teil geht dann näher ein auf die eigentlichen Eiweiße, die Proteide und Albuminoide. Das Ganze bedeutet jedenfalls eine literarische Leistung von wissenschaftlichem und praktischem Wert.

Deutsche Ärzte-Zeitung:

Das vorliegende Werk ist für medizinische Forscher als ausgezeichnet klare Übersicht über die Eiweißkörper von hohem Wert. Mit großem Geschick hat Cohnheim auf engem Raum die gesamte Literatur angeführt und deren Inhalt richtig wiedergegeben. Die recht weitschichtige und keineswegs leicht verständliche Literatur über den Blutfarbstoff und seine Derivate ist in einer Weise wiedergegeben, daß sowohl Chemiker als Mediziner damit zufrieden sein können. Der Unterzeichnete, welcher das Buch mit größtem Interesse studiert hat, empfiehlt es aufs wärmste. *(Kobert-Rostock.)*

Schmidts Jahrbücher der in- und ausländischen gesamten Medizin:

In Anbetracht der vielen Bereicherungen, die die Lehre von den Eiweißkörpern in neuerer Zeit erfahren hat, ist eine Arbeit wie die vorliegende mit Freude zu begrüßen. Das in vielen Zeitschriften zerstreute Material ist hier gesammelt und (soweit dies bis jetzt möglich ist) klar und übersichtlich dargestellt.

(V. Lehmann-Berlin.)

Therapie der Gegenwart:

Vorliegendes Buch gibt einen Begriff von dem heißen Bemühen, mit dem die physiologische Chemie in den letzten Jahrzehnten dieses Gebiet bearbeitet hat. Auf Grund eines bienenhaft fleißigen Literaturstudiums und umsichtigen durch eigene Arbeit gefestigten Urteils hat Verfasser diese schwierige Aufgabe mit vielem Erfolg durchgeführt. Mit geschickter Kritik ist Cohnheim, bekanntlich Kühnescher Schüler, vor allem den Pionierarbeiten der Kühneschen, Hofmeisterschen und Kosselschen Schule auf diesem Gebiet gerecht geworden und zeigt uns ein treffendes getreues Spiegelbild von der Phase der Entwickelung, in der sich dieses wichtige, in ununterbrochenem Fluß befindliche Kapitel der Biochemie heute befindet oder vielmehr zu Anfang des Jahrhunderts befand.

In dem vorliegenden dankenswerten Werke finden wir im ersten Teil alles zusammengefaßt, was wir heute über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Eiweißkörper sowie ihre Spaltungs- und Umwandlungsprodukte wissen, während im zweiten speziellen Teil die eigentlichen Eiweiße, die Proteide und die Albuminoide erledigt werden.

Für jeden, der sich in diesem wichtigen Kapitel der Biochemie unterrichten will, sei es zu eigenem Studium oder zur Orientierung, ist dieses vorliegende Buch vor allen anderen ähnlichen als weitaus bestes zu empfehlen. *(F. Umber-Berlin.)*

Wiener klinische Rundschau:

Kein Teil der organischen Chemie hat wohl im Laufe der allerletzten Zeit einen so gewaltigen Aufschwung genommen, wie gerade die Chemie der Eiweißkörper, und kein Kapitel der Chemie greift wohl so intensiv in die medizinische Wissenschaft hinüber, wie gerade dieses. Es ist daher mit Freude zu begrüßen, daß sich ein bewährter Fachmann der ungeheueren Aufgabe unterzogen hat, diesen Stoff in zusammenhängender Weise zu bearbeiten. Es ist selbstverständlich nicht möglich, in einem Referate in einzelne Details einzugehen, und wir müssen uns darauf beschränken, zu erklären, daß die enormen Schwierigkeiten, welche gerade diese Materie bietet, in glücklicher Weise überwunden sind, und daß das vorliegende Buch, was Vollständigkeit, Übersichtlichkeit und Klarheit betrifft, allen Ansprüchen genügt. Ein ausführliches Sachregister erhöht die Brauchbarkeit des Buches, dessen Ausstattung eine vorzügliche ist.

Prager medizinische Wochenschrift:

Es ist mit Freude zu begrüßen, daß Verfasser es unternommen hat, diesen für Mediziner und Chemiker so wichtigen Abschnitt der physiologischen Chemie zu bearbeiten. Wir stehen mitten in der fortschreitenden Erkenntnis des Aufbaues des Eiweißmoleküls, und so lohnt es sich wahrlich, einen Blick nach rückwärts zu werfen und das, was auf diesem ungeheuren Gebiete schon zusammengetragen worden ist, zu sichten und zu ordnen.

Das Buch ist übersichtlich in einen allgemeinen und speziellen Teil der Eiweißchemie geteilt. In ersterem sind die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Proteinstoffe beschrieben. Hier verdient vor allem die besondere Berücksichtigung der so wichtigen Aussalzungsmethoden hervorgehoben zu werden.

Eine sehr sorgfältig zusammengestellte Literatur erhöht den Wert des Buches. *(Dr. Karl Glaessner.)*

New Yorker medizinische Monatsschrift:

Man muß sagen, daß Verfasser seine schwierige Aufgabe, eine Chemie der Eiweißkörper zu schreiben, in vorzüglicher Weise erledigt hat. Die Darstellungsweise ist klar und übersichtlich, der Stoff ist mit erschöpfender Ausführlichkeit behandelt, alles Nebensächliche ist bei Seite gelassen. Zahlreiche eingestreute Literaturangaben geben Anhaltspunkte für ein weiteres Studium. Das Studium des Werkes ist nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den wissenschaftlich gebildeten Arzt von großem Interesse.

Apotheker-Zeitung:

Die außerordentliche Wichtigkeit der Eiweißkörper für alles pflanzliche und tierische Leben hat schon immer die Forscher gereizt, das Geheimnis ihres Baues zu ergründen und womöglich deren Aufbau zu erreichen. Die Schwierigkeiten, die sich diesen Bemühungen entgegenstellten, waren und sind außerordentliche, da meist unsere gewöhnlichen Methoden versagen. Die vielen vergeblichen Versuche haben uns aber manchen Lichtblick eröffnet und eine reiche wissenschaftliche Ausbeute zutage gefördert, die uns der Verfasser in vorliegendem Werke vollständig und übersichtlich darbietet.

Die einzelnen Abschnitte sind klar und verständlich geschrieben und mit reichen Literaturangaben versehen, so daß es für jeden, der als Forscher oder Liebhaber an diese Materie herantritt, ein zuverlässiger Führer sein wird.

In der richtigen Erkenntnis, daß dem kranken Organismus in den meisten Fällen eine zweckdienliche und intensive Ernährung in erster Linie nottut, hat die Medizin der Verwendung reiner Eiweißkörper immer größere Bedeutung beigelegt, so daß es auch für den Apotheker unerläßlich wird, sich mit diesen Stoffen inniger vertraut zu machen.

Das vorliegende Werk wird dazu recht gute Dienste leisten, und niemand wird es ohne bleibenden Gewinn aus der Hand legen. *(E. Wömer.)*

Pharmaceutische Centralhalle:

Bei dem großen Interesse, welches die Eiweißkörper als wichtiger und sehr verbreiteter Bestandteil der lebenden Tiere und Pflanzen erwecken, ist es ein sehr dankenswertes und zeitgemäßes Unternehmen des Verfassers, in einer umfassenden Monographie alles chemisch wichtige über dieselben vorzuführen. Diese Monographie ist um so wertvoller, als sie außerordentlich klar und übersichtlich geschrieben ist.

Wir möchten das Buch den Lesern der Zeitschrift warm empfehlen. *(Sc.)*

Naturwissenschaftliche Rundschau:

Zum ersten Male findet hier der sowohl für Chemiker als auch für Physiologen und Biologen so wichtige Gegenstand eine zusammenfassende, monographische Bearbeitung, die, bei der ungemein großen Zahl der hierher gehörigen Arbeiten, und auch wegen der vielen noch ungelösten Fragen auf diesem Gebiete, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden war. Was Vollständigkeit wie Übersichtlichkeit und Klarheit betrifft, entspricht das Werk allen Anforderungen; es wird auch für jeden, der auf diesem Gebiete arbeitet, ein unentbehrliches Nachschlagebuch sein. *(P. R.)*

Nature:

Dr. Cohnheims book is a very welcome addition to the literature of physiological chemistry, giving, as it does, a detailed account of the present state of knowledge with regard to the proteids. In reviewing the book as a whole, it is impossible to do

more than emphasise those features in which it shows a distinct advance as compared with its predecessors. In the order of treatment of the subject, Dr. Cohnheim has adopted a significant departure from the order of classification. In no other branch of chemistry is the literature scattered throughout so many journals of very diverse branches of science, and this makes the task of reviewing the literature a most arduous one. As a work of reference the book is indispensable to all workers in physiological chemistry. *(J. A. Milroy.)*

Science:

In recent years no book dealing with the proteids and their derivatives has appeared wich is so comprehensive and satisfactory as Cohnheims „Chemie der Eiweißkörper". Cohnheims „Eiweißkörper" is more than a mere compilation of the results of the chemical investigation of the proteids. The book is decidedly more suggestive than that of most recent writers. To the physiological chemist who has occasion to refer frequently to recent investigations on the nucleoproteids and their derivatives, the careful summary of research in this field of work will be found most helpful. *(Lafayette B. Mendel.)*

Das bereits bei seinem ersten Erscheinen in dem großen Kreise seiner Interessenten mit außergewöhnlichem Beifall aufgenommene Buch bedarf keiner weiteren Empfehlung.

Die Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg & Sohn
in Braunschweig.

Bestell-Schein.

Der Unterzeichnete bestellt bei ....

....

.... **Cohnheim,** Professor Dr. Otto, **Chemie der Eiweißkörper.**
2. Aufl. Preis geh. Mk. 8.50*, geb. in Lnwd. Mk. 9.50*.
(*Nichtgewünschtes zu durchstreichen.)

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Name und genaue Adresse: ....

....

wiegend physikalischen Inhalts. Die nötigen Apparate hat sich Vf. selbst konstruiert, sie weichen in verschiedener Beziehung von den seither gebrauchten ab. Die zu prüfenden Substanzen wurden durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt und alsdann einer Verbrennung unterworfen. Die Sdpp., die spez. Wärmen und die latenten Verdampfungswärmen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Von den daselbst angegebenen Substanzen scheint nur das m-Kresol im flüssigen Zustande etwas polymerisiert zu sein. Der für die latente Verdampfungswärme der Essigsäure gefundene Wert weicht von dem schon bekannten (84,9) ziemlich ab.

	$Sdp._{760}$	spez. Wärme	latente Verdampfungswärme
Acetonitril	81,54°	0,5408	170,68
Propionitril	97,16°	0,5378	134,40
Capronitril	156,48°	0,5417	88,09
Benzonitril	190,89°	0,4412	87,71
Pyridin	115,51°	0,4315	101,39
Piperidin	105,76°	0,5233	88,92
Acetophenon	203,7°	0,4744	77,24
m-Kresol	201,64°	0,5534	100,46
Essigsäure	119,2°	0,5323	88,79

Fa.

Br. Pawlewski. Über die Änderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper [1]). — Vf. untersuchte die bei der Erstarrung von Körpern auftretenden *Temperaturänderungen* mit einem in eine bestimmte Menge des geschmolzenen Körpers eingetauchten Thermometer in bestimmten, gleich großen Zeitintervallen. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Es ergab sich, daß es für sämtliche untersuchte Körper, die sich nicht zers., nur 3 Kurven gibt, welche Vf. eingehend bespricht. *Bsch.*

Wilhelm Vaubel. Über das Kohlenstoffmolekül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen [2]). — Vf. kommt durch Rechnung zu dem Schluß, daß das *Mol. der amorphen Kohle* aus 24 C-Atomen besteht, sowie daß *Acetylen, Allylen, Äthylen, Propylen, Trimethylen, Schwefelkohlenstoff, Cyan, Dipropargyl* und der *feste Kohlenwasserstoff*, C_6H_6, $(CH:C.CH_2.CH_2.C:CH)$, welchen seither eine negative Bildungswärme zugeschrieben wurde, in Wirklichkeit eine positive haben. *Fa.*

Berthelot. Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen [3]). — Zur Verbrennung in der Bombe sind von manchen J-Verbb. wegen des geringen C-Gehalts bis zu 8 g notwendig. Das J wird so gut wie vollständig als solches abgeschieden, HNO_3 wird nur eine sehr geringe Menge gebildet. Folgende Werte wurden gefunden (*a* = *mol. Verbrennungswärme* bei konstantem Vol., *b* = bei konstantem Druck):

[1]) Ber. **33**, 3727—2731. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 60—63. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **21**, 296—307; Compt. rend. **130**, 1094—1101.

	a	*b*	Bildungswärme[1]
Jodmethyl, CH_3J	193,25 Cal.	194,7 Cal.	+ 3,1 Cal.
Methylenjodid, CH_2J_2	178,1 „	178,4 „	— 15,1 „
Jodoform, CHJ_3	161,8 „	161,9 „	— 33,0 „
Jodäthyl, C_2H_5J	355,4 „	356,0 „	+ 5,12 „
Propyljodid, C_3H_7J	512,3 „	514,3 „	+ 10,2 „
Isopropyljodid, C_3H_7J	507,4 „	509,1 „	+ 15,0 „
Allyljodid, C_3H_5J	476,85 „	478,33 „	— 22,9 „
Jodbenzol, C_6H_5J	770,0 „	770,7 „	— 32,3 „
o-Jodbenzoësäure, $C_7H_5JO_2$	769,4 „	769,6 „	+ 63,1 „
Jodsalicylsäure, $C_7H_5JO_3$	700,2 „	699,9 „	+ 98,3 „
Äthylenjodid, $C_2H_4J_2$	324,3 „	324,9 „	+ 1,7 „
Perjodäthylen, C_2J_4 (Dijodoform)	261,6 „	261,6 „	— 73,0 „

Fa.

Berthelot und Delépine. Über die Verbrennungswärme leichtflüchtiger Flüssigkeiten[2]. — Die Substanz wird in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen in die Bombe gebracht. Zur Zertrümmerung des Röhrchens dient eine genau abgewogene Menge Campher (0,3 bis 0,4 g), welcher durch eine Baumwollzündschnur mit einem Pt-Draht in Verb. steht. Letzterer wird durch einen elektrischen Strom ins Glühen gebracht. Durch einen blinden Versuch muß man sich davon überzeugen, ob das Röhrchen den Druck des komprimierten O (25 Atm.) aushält. Folgende *mol. Verbrennungswärmen* wurden in dieser Weise bestimmt (*a* bei konstantem Vol., *b* bei konstantem Druck):

	a	*b*
Äthylaldehyd, C_2H_4O	278,86 Cal.	279,15 Cal.
Methylal, $C_3H_8O_2$	461,9 „	462,5 „
Ameisensäure-Methylester, $C_2H_4O_2$	233,2 „	233,2 „
Ameisensäure-Äthylester, $C_3H_6O_2$	391,4 „	391,7 „
Propylaldehyd, C_3H_6O	433,8 „	434,35 „
Isopropylaldehyd (Aceton), C_3H_6O	426,3 „	426,9 „

Fa.

Berthelot. Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyanverbindungen[3]. — Die Arbeit ist thermochemischen Inhalts. Die gefundenen *mol. Verbrennungswärmen* (*a* bei konstantem Vol., *b* bei konstantem Druck) sind nachstehend zusammengestellt:

	a	*b*
Sulfocyanmethyl, C_2H_3NS, Sdp.$_{770}$ 130°	+ 452,1 Cal.	+ 453,1 Cal.
Isosulfocyanmethyl, C_2H_3NS, Smp. 35°	+ 441,6 „	+ 442,6 „
Sulfocyanäthyl, C_3H_5NS, Sdp. 143°	+ 612,5 „	+ 613,8 „
Isosulfocyanäthyl, C_3H_5NS, Sdp.$_{765}$ 131,5 bis 132°	+ 602,8 „	+ 604,1 „
Isosulfocyanphenyl, C_7H_5NS, Sdp. 221,5° (unkorr.)	+ 1019,0 „	+ 1020,8 „
Isosulfocyanallyl, C_4H_5NS, Sdp. 151°	+ 731,2 „	+ 732,6 „
Thiosinamin, $C_4H_8N_2S$	+ 790,4 „	+ 781,8 „

Fa.

---

[1]) Auf festes J berechnet. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 21, 289—296; Compt. rend. 130, 1045—1049. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 20, 197—205; Compt. rend. 130, 441—447.

Walter Noël Hartley und James J. Dobbie. Die Absorptionsspektra von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim [1]). — Das Absorptionsband, welches käufliches *Ammoniak* zeigt, ist auf die Ggw. geringer Mengen *Pyridin* (0,00014 Proz. in der 35 %igen Lsg.) zurückzuführen. Es verschwindet, wenn das NH_3 in ein Salz übergeführt und nach wiederholtem Umkristallisieren desselben wieder frei gemacht wird. Auch die übrigen, oben erwähnten Verbb. — Methylamin und Hydroxylamin wurden in Form der Chlorhydrate untersucht — zeigen im reinen Zustand so gut wie gar keine spez. Absorption. Die allgemeine Absorption ist beim *Acetaldoxim*, $CH_3.CH:N.OH$, beträchtlich größer als beim *Hydroxylamin*, beim *Acetoxim*, $(CH_3)_2C:N.OH$, nur wenig größer als beim Acetaldoxim, was erklärlich wird, wenn man die beiden Oxime als Derivate des Hydroxylamins betrachtet. Die experimentellen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. *Fa.*

J. W. Brühl. Antwort an Herrn Hantzsch [2]). — Vf. verteidigt die spektrochemische Methode der Konstitutionsbestimmung, unter wiederholter Berufung auf Bamberger, gegen die von Hantzsch [3]) erhobenen Einwände. *Fa.*

C. Ulpiani und S. Condelli. Asymmetrie und Vitalismus [4]). — Die Vff. bieten zunächst einen historischen Rückblick auf die Kämpfe zwischen den „Vitalisten", welche zur Erklärung der Lebensvorgänge eine besondere Kraft annehmen, und denjenigen, welche jene Vorgänge rein mechanisch erklären. Außer eingehenden theoretischen Erörterungen über die obige Frage enthält die Abhandlung auch eine Anzahl experimenteller Versuche. Durch diese wurde festgestellt, daß bei der Zers. wäss. Lsgg. von *milchsaurem Ca* und *mandelsaurem K* durch den Einfluß des Sonnenlichts eine Spaltung der Säuren in die optisch-aktiven Komponenten und eine vorzugsweise Zers. des einen oder anderen nicht eintritt. Ferner wurde eine Reihe von Mikroorganismen auf ihr Verhalten gegen *Weinsäure*, *Milchsäure* und *Alanin* geprüft, wobei als Nährsalze NH_4NO_3, K_3PO_4, $MgSO_4$, NaCl dienten. Die meisten Organismen entwickelten sich in den obigen Medien nicht weiter, einige verzehren die enantiomorphen Formen gleichmäßig, dagegen verzehrt *Penicillium glaucum* l-Milchsäure, d-Alanin, d-Weinsäure, der *Bazillus* der *Hühnercholera* α-Milchsäure, l-Alanin, d-Weinsäure. Auf Grund dieses Befundes halten die Vff. es nicht für wahrscheinlich, daß das Leben lediglich in einer der beiden asymmetrischen Richtungen zustande kommt, wie von anderer Seite behauptet wurde. *Fa.*

C. Ulpiani und S. Condelli. Gang der Spaltung eines Racemkörpers durch Schimmelpilze [5]). — Durch eine Reihe systematischer Versuche wurde folgendes festgestellt. Bei Abwesenheit von O ist das Spaltungsvermögen des *Aspergillus niger* größer, dagegen der ökonomische Koëffizient (d. h. das Verhältnis zwischen der Menge des verbrauchten Materials und des neu gebildeten Körpers) geringer als in Ggw. von O. Das Sonnenlicht verhindert das Leben und die Aktivität

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 318—327. — [2]) Ber. 33, 122—124. — [3]) Ber. 32, 3148; JB. f. 1899, S. 1380. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, I, 344—382. — [5]) Daselbst, S. 382—394.

der Schimmelpilze so gut wie vollständig, die Geschwindigkeit der Vers. wächst mit der Abnahme der Lichtenergie. Ebenso wächst sie mit der Temperatur, das Optimum ist aber bei verschiedenen Schimmelpilzen verschieden. Dasselbe gilt für die Konz. und die Acidität. *Penicillium glaucum* bevorzugt eine stärkere Konz. und eine geringere Acidität als *Sterigmatocystis niger.* Die zeitliche Verfolgung eines Versuches mit *r-Weinsäure* und Sterigmatocystis niger ergab folgendes: In einer ersten Periode wird ausschließlich die d-Säure verzehrt, in einer zweiten der Rest der d- und eine beträchtliche Menge l-Säure, in einer dritten die letzten Spuren d- und eine weitere Menge l-Säure. Der Rest (im vorliegenden Falle 65 Proz.) der l-Säure wird dann überhaupt nicht mehr angegriffen, trotzdem der Pilz noch lebensfähig ist. *Fa.*

J. A. Le Bel. Asymmetrischer Stickstoff[1]). — Gegenüber den Zweifeln Marckwalds[2]) hält Vf. seine früheren Angaben über den asymmetrischen N aufrecht. Bei der Synthese des *Isobutyläthylmethylpropylammoniumchlorids* hat Marckwald die Radikale nicht in der richtigen Reihenfolge eingeführt und daher nur das β-Isomere erhalten, bei welchem die Pilzkultur viel schwieriger gelingt. Über die Einzelheiten der Kulturmethode (mit Penicillium) werden genaue Angaben gemacht. *Fa.*

Arthur Lachmann. Über das fünfwertige Stickstoffatom[3]). — Veranlaßt durch eine von E. Wedekind herrührende Broschüre „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs“, in welcher sich der genannte Autor bei seinen Schlußfolgerungen zum Teil auf einige Versuche des Vfs. stützt, berichtet Vf. im Zusammenhang über die ihn leitenden theoretischen Betrachtungen. Berücksichtigt werden vom Vf. die Umstände, welche für die Fünfwertigkeit des N maßgebend sind. Er hält zur Erlangung von fünfwertigem N es unbedingt für nötig, daß N sich mit 1 oder 2 Radikalen verbinden kann, die im Gegensatz zu den übrigbleibenden von chemisch entgegengesetztem Charakter sind. Dieser Gegensatz darf weder zu stark noch zu ungenügend sein, da sonst Verminderung der Valenz eintritt. Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwertigkeit entgegen. Verbb. mit 2 negativen Radikalen sind äußerst reaktionsfähig. Aminoxyde sind für die Valenzfrage wichtig. Ferner gibt es Nitroverbb., z. B. Nitroäthan, welche fünfwertigen N enthalten. *Tr.*

W. Vaubel. Über das fünfwertige Stickstoffatom[4]). — Vf. konstatiert, daß er ähnliche Ansichten über die Verschiedenheit der N-Valenzen, wie sie Arthur Lachmann[5]) äußerte, schon früher[6]) publiziert hat. *Fa.*

Emil Erlenmeyer jun. Über die Analogie von O, N und C in analoger Bindung[7]). — Theoretische Betrachtungen über den Einfluß der benachbarten Radikale auf die Funktion von OH-, NH_2-, NH-, CH_3-, CH_2- und CH-Gruppen, sowie auf die Säurenatur der α-Amidosäuren. Es handelt sich bis jetzt nur um Regeln, welche unter be-

---

[1]) Ber. **33**, 1003—1006. — [2]) Ber. **32**, 560, 3508; JB. f. 1899, S. 1332 u. 1334. — [3]) Ber. **33**, 1035—1040. — [4]) Daselbst, S. 1713—1714. — [5]) Daselbst, S. 1035; vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Stereochemische Forschungen, Bd. I, Heft 2, 1899. — [7]) J. pr. Chem. [2] **62**, 145—165.

stimmten Verhältnissen merkwürdige Ausnahmen zeigen. Zur Aufstellung einer Theorie genügt das experimentelle Material noch nicht. *Fa.*

P. Petrenko-Kritschenko. Die Konfiguration der fetten gesättigten Verbindungen[1]). — Bamberger und v. Baeyer haben wiederholt auf die merkwürdige Ähnlichkeit in den Eigenschaften der *fetten* und der entsprechenden *hydroaromatischen (alicyklischen)* Verbb. hingewiesen. Krafft erklärt diese Tatsache dadurch, daß das Mol. der ersteren die Form eines an einer Stelle noch offenen Ringes hat. Nach Ansicht des Vfs. stimmt das bekannte experimentelle Material mit der Krafftschen Anschauung nicht überein, z. B. fallen die Dissoziationskonstanten der zweibasischen fetten Säuren, sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung primärer Amine mit Bromallyl mit steigendem Mol.-Gew. *Der Unterschied der Konfiguration von fetten und cyklischen Verbb. bleibt bestehen.* *Fa.*

F. Krafft. Über Konfiguration und Systematik der aliphatischen Verbindungen[2]). — Petrenko-Kritschenko[3]) hat bei seinen Ausführungen außer acht gelassen, daß die Atome des C zueinander eine stärkere Anziehung besitzen als die gleichartigen Atome irgend eines anderen Grundstoffs. Diese Anziehung beeinflußt die Konfiguration des Mol. Bei den von Petrenko-Kritschenko angeführten Beispielen wird der wechselseitige Einfluß der Substituenten durch die Zwischenglieder der Kette (intramolekular) vermittelt, so daß die Abnahme der Dissoziationskonstanten verständlich ist. Die Endglieder der Kette dagegen können, da der Ring nicht geschlossen ist, nur eine Fernwirkung aufeinander ausüben. *Durch genetische Beziehnngen, chemisches Verhalten und physikalische Eigenschaften werden die Grenzglieder der fetten und der cyklischen Reihe so innig miteinander verknüpft, als befänden sie sich in derselben Klasse; unvermittelte Abstände im System der C-Verbb. gibt es heutzutage nicht mehr.* *Fa.*

P. Petrenko-Kritschenko. Zur Frage über die Konfiguration der fetten Verbindungen[4]). — Vf. bestreitet wiederholt die Richtigkeit der Krafftschen Hypothese. Die Ähnlichkeit der fetten mit den entsprechenden hydroaromatischen Verbb. fehlt oft fast ganz (Beispiel: Inosit und Dulcit). Der Einfluß der räumlichen Annäherung der COOH-Gruppe auf die Dissoziationskonstante ist beträchtlich (Beispiel: Fumar- und Maleïnsäure), derjenige der Vergrößerung der normalen Kette nur gering. *Fa.*

Ferdinand Henrich. Über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen[5]). — Vf. weist nach, daß seine über das obige Thema geäußerten Anschauungen[6]) mit den neueren, hauptsächlich von Nef vertretenen Theorien nicht im Widerspruch stehen. *Fa.*

E. Knoevenagel. Thieles Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie[7]). — In längeren, rein theoretischen Ausführungen sucht Vf. nachzuweisen, daß die von Thiele[8]) auf Grund der Annahme

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 431—439. — [2]) Daselbst [2] 62, 75—82. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) J. pr. Chem. [2] 62, 315—320; vgl. die vorangehenden Referate. — [5]) Ber. 33, 1435—1438. — [6]) Ber. 32, 668; JB. f. 1899, S. 1061. — [7]) Ann. Chem. 311, 194—240. — [8]) Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, Ann. Chem. 306, 87; JB. f. 1899, S. 1469.

von *Partialvalenzen* zusammengefaßten und erklärt die Erscheinungen sich auf rein mechanischem Wege ergeben, wenn man räumliche Anschauungen über das C-Atom zugrunde legt und zugleich einfache Annahmen über die Bewegungen der Atome innerhalb der Moll. macht. Die Theorie des Vfs. lehnt sich eng an die Spekulationen von Wunderlich[1]), teilweise auch an diejenigen von Vaubel[2]) an. Zum Zweck der stereochemischen Betrachtung werden die C-Atome durch sphärische Tetraëder dargestellt. (Als Material dient ein Gemisch von 1 Tl. Schellack, 1 Tl. Terpentin und 1 bis $1^1/_2$ Tln. gefälltem $CaCO_3$. Dieses Gemisch ist in der Kälte fest, beim Erwärmen wird es teigig und läßt sich alsdann mit Hilfe einer besonderen Hohlzange formen.) Die Abhandlung läßt sich im Auszug nicht wiedergeben; es sei nur erwähnt, daß Vf. verschiedene von Thiele[3]) vorgebrachte Einwände nicht für stichhaltig erachtet. *Fa.*

Johannes Thiele. Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen[4]). — Vf. betont, daß er seine Theorie der *Partialvalenzen* nicht für unfehlbar und unwandelbar hält, er glaubt aber, daß sie zurzeit das Verhalten der ungesättigten und aromatischen Verbb. am einfachsten erklärt. Es wäre zu begrüßen, wenn sie sich auch auf die Stereochemie übertragen ließe. Aber die Knoevenagel-Wunderlichsche Theorie kann nicht vollständig befriedigen, weil die Voraussetzungen des Tetraëdermodells nicht haltbar sind (die Doppelbindung wäre überhaupt nicht dauernd existenzfähig) und weil dasselbe ferner den Charakter der aromatischen Verbb. nicht ausreichend wiedergibt. *Fa.*

Octave Dony Hénault. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege[5]). — Wenn man bei einer solchen Synthese die günstigsten Bedingungen ermitteln will, bei denen ein entladenes Ion auf ein nicht ionisiertes Prod. noch wirken kann, so muß man feststellen, welches minimale Potential diese Wirkung verlangt. Will man z. B. durch Elektrolyse einer salzsauren Lsg. Chlorderivate des Phenols in guter Ausbeute herstellen, so ermittelt man die Zersetzungsspannung des Cl-Ions gegen H in reiner HCl-Lsg. und hierauf den Zersetzungsp. des Cl-Ions in einer Lsg. derselben HCl-Konz. und der Phenolkonz. C. ph. Diese Verminderung der erforderlichen Zersetzungsspannung ist ein Kennzeichen einer glatten Rk. zwischen dem Cl und C_6H_5OH. Zwischen 0,9 und 1,3 Volt als anodischer Spannung kann man eine quantitative Darst. der Chlorderivate des Phenols erwarten. Bei der genannten Rk. wird die Pt-Anode allerdings sehr bald mit der Schicht eines Cl-haltigen Rk.-Prod. überzogen, wodurch die Stromstärke sehr bald bis auf 0 herabgedrückt wird. Vf. hat dann die Wirkung des elektrolytischen O auf CH_3OH bzw. C_2H_5OH in Ggw. von H_2SO_4 studiert. Zu diesem Zwecke wurden die Zersetzungsspannungen der OH-Ionen in verd. H_2SO_4, sowie diejenigen in verd. H_2SO_4 nach Zusatz von CH_3OH bzw. C_2H_5OH gemessen. Diese Messungen sind durch Diagramme veranschaulicht. Auch die Zer-

---

[1]) Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886. — [2]) Stereochemische Foschungen, München 1898. — [3]) Vgl. das folgende Referat. — [4]) Ann. Chem. **311**, 241—255; vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **6**, 533—543.

setzungsspannung der OH-Ionen in verd. H_2SO_4 nach Zusatz von Acetaldehyd wurde gemessen. Ein Vergleich der erhaltenen Kurven lehrt, daß die Entladung der OH-Ionen in verd. H_2SO_4 bei niedrigem Potential stattfindet, wenn der anodische Raum C_2H_5OH oder CH_3OH enthält. Durch Ggw. von CH_3COH in der Nähe der Anode wird die Entladung der OH-Ionen nicht erleichtert. Bleibt das anodische Potential während der ganzen Elektrolyse unter 1,66 Volt, so verläuft die Oxydation des A. zu Aldehyd quantitativ nach Faradays Gesetz, Essigsäure und Äthylschwefelsäure treten dann nicht auf. Die letztgenannten Prodd. bilden sich bei höherem anodischen Potential. Bei Anwendung von Methylalkohol wurde kein Formaldehyd erhalten, vermutlich entsteht Methylal. Es müßte nun auf chemischem Wege eine stufenweise Oxydation des A. bis zum Aldehyd ohne Essigsäurebildung möglich sein, wenn man chemische Oxydationsmittel von gleichem Potential anwendet. $K_3Fe(CN)_6$ oxydierte den A. in neutraler und saurer Lsg. nicht, in alkalischer Fl. entstand CH_3COOH. In schwach alkalischer Fl. wird aber C_2H_5OH sowohl durch PbO_2 als auch durch CuO zu *Aldehyd* oxydiert, wodurch die Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln bestätigt wird. *Tr.*

W. Autenrieth. Die chemischen Synthesen im Tierkörper[1]). — Die chemischen Vorgänge im lebenden Organismus sind in der Hauptsache Oxydationen, Reduktionen, hydrolytische Spaltungen (Verseifungen) oder Synthesen. Von den „*Tiersynthesen*" wird eine größere Anzahl von Beispielen angeführt. Diese Beispiele setzen uns in vielen Fällen in den Stand, vorauszusagen, wie eine organische Substanz von bekannter Konstitution im Tierkörper verändert, in welcher Form sie zur Ausscheidung gelangen wird. Dagegen finden die Nachahmungen der Tiersynthesen, z. B. die künstliche Darst. des Harnstoffs, unter ganz anderen Verhältnissen statt, als sie im Tierkörper in Frage kommen. Der letztere muß also für seine Synthesen Mittel und Wege besitzen, die uns noch zum großen Teil unbekannt sind. *Fa.*

C. Wehmer. Chemische Leistungen der Mikroorganismen im Gewerbe[2]). — Die hierher gehörigen Prozesse lassen sich in 3 Hauptgruppen einteilen: 1. Umbildung von Stärke oder Zucker in A. und organische Säuren; 2. Umformung von N-Verbb. (Bildung von NH_3 aus Harnstoff, Fixierung des atmosphärischen N durch Bakterien, Denitrifikation des Salpeters im Ackerboden); 3. Substanzzerstörende Wirkung der Mikroorganismen (Käsereifung, Röttungsprozesse, Tabakfermentation usw.). Vf. plädiert für eine größere Berücksichtigung der obigen Prozesse beim Studiengang, besonders an technischen Hochschulen. *Fa.*

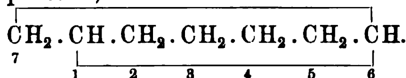
Mary Engle Pennington und George C. Küsel. Eine experimentelle Studie über die gaserzeugende Kraft des Bacillus coli communis unter verschiedenen Lebensbedingungen[3]). — Zu den Versuchen wurde ein besonderer, aber einfacher App. konstruiert, welcher auch durch Zeichnung erläutert ist. Die Analyse des produzierten Gases ergab

[1]) Chemikerzeit. 24, 187—191. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 788—789. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 556—567.

durchweg außer CO_2 und H auch die Ggw. nicht unbe[illegible] Mengen N und, solange die Luft nicht ausgeschlossen wur[illegible] das CH_4 bzw. leichte Kohlenwasserstoffe. Schwere Kohlenwasserstoffe wurden nie gefunden. Die Anwendung verschiedener Peptone als Nährflüssigkeit ergab auch verschiedene Resultate. Auch bei einem und demselben Versuch zeigte das Gas zu verschiedenen Zeiten eine stark schwankende Zus. Die Bildung des N scheint mit derjenigen des H in einem gewissen Zusammenhang zu stehen, weitere Schlüsse können nicht gezogen werden, solange nicht bessere Untersuchungsmethoden zur Verfügung stehen. *Fa.*

Adolf Baeyer. Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe [1]). — *Biscyklane* heißen Kohlenwasserstoffe, die *kein* beiden Ringen gemeinschaftliches C-Atom enthalten, z. B. Diphenyl. *Spirocyklane* enthalten *ein* beiden Ringen gemeinschaftliches quaternäres C-Atom, und als eigentlich „*bicyklisch*“ sollen diejenigen Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, welche *zwei* oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche C-Atome enthalten. Jeder bicyklische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre C-Atome, die dreimal entweder direkt oder durch zwischengelagerte Atome miteinander verbunden sind. Diese Verbb. heißen *Brücken* und werden durch die Anzahl der C-Atome, aus denen sie bestehen, bezeichnet. Diese drei Zahlen heißen die „*Charakteristik*“ des Kohlenwasserstoffs, sie werden in eine eckige Klammer gesetzt und in den Namen eingefügt, z. B. heißt das *Norcaran*,

$CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH$, *Bicyklo-(0, 1, 4]-heptan.* Es läßt sich auf mathematischem Wege leicht zeigen, daß die Zahl 0 in der Charakteristik nur einmal vorkommen kann (zwei Nullen würden eine Doppelbindung bedeuten), daß die höchste Zahl der Charakteristik $n - 3$ (n = Anzahl der C-Atome), daß ihre Quersumme $n - 2$ ist und daß ihre größte Zahl nicht kleiner als $\frac{n-2}{3}$ bzw. die nächst höhere ganze Zahl sein kann. In bezug auf die Numerierung wird empfohlen, eines der tertiären C-Atome mit 1 zu bezeichnen und dann zuerst die längste, dann die mittlere und endlich, unter Überspringung des Anfangspunktes, die kürzeste Brücke zu durchlaufen, z. B. beim Norcaran:



Fa.

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Nomenklatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde [2]). — Folgende Bezeichnungen werden vorgeschlagen. H_2O_2: *Hydroperoxyd*; $C_6H_5CO.O_2H$ *(Benzoylwasserstoffsuperoxyd)*: *Benzopersäure*; $C_6H_5CO.O_2.COC_6H_5$ *(Benzoylsuperoxyd)*: *Benzoperoxyd*; $HO.SO_2.O_2H$ *(Carosche Säure)*: *Sulfomonopersäure*; $HO.SO_2.O_2.SO_2.OH$: *Perschwefelsäure*; $HO.CO.C_6H_4.CO.O_2H$: *Phtalmonopersäure*; $HOOC.C_6H_4.CO.O_2.CO.C_6H_4.COOH$: *Peroxydphtalsäure*; $CCl_3.CH(OH).O_2H$: *Chloralhydroperoxyd*; $CCl_3.CH(OH).O_2.(OH)CH.CCl_3$: *Dichloralperoxydhydrat*; $C_6H_5.CH(OH).O_2.(OH)CH.C_6H_5$ *(Diphenylformalsuperoxydhydrat, Nef)*: *Dibenzal-*

[1]) Ber. **33**, 3771—3775. — [2]) Daselbst, S. 2479—2487.

peroxydhydrat; $C_6H_5 . CH<{}^{O_2}_{O_2}>CH . C_6H_5$: *Dibenzaldiperoxyd*; $CH_2(OH) . O_2 . CH_2(OH)$ (*Formalsuperoxydhydrat*): *Diformalperoxydhydrat*; $(CH_3)_2C<{}^{O_2}_{O_2}>C(CH_3)_2$ (*polymeres Acetonsuperoxyd*): *Diacetondiperoxyd*; $[(CH_3)_2C.O_2]_3$ (*Tricykloacetonsuperoxyd, Wolffenstein*): *Triacetontriperoxyd.* Allgemein entsprechen den Hydroxyden die Hydroperoxyde, den Oxyden die Peroxyde. Die Säure des Kaliumpersulfats gehört in die Klasse der Peroxydsäuren, die des Caroschen Reagens in die der Persäuren. — Die *Aldehyde* verhalten sich gegen H_2O_2 und das Carosche Reagens ähnlich wie die Ketone. *Dichloralperoxydhydrat*, $CCl_3.CH(OH) . O . O . CH(OH) . CCl_3$, entsteht aus Chloral und H_2O_2 (in äth. Lsg.), sowie aus Chloral und K-Persulfat + H_2SO_4. Sechsseitige Blätter oder Tafeln, Smp. 122° (Zers.), ll. in A., Ä., Essigester, Eisessig, weniger in Bzl. und Chlf., unl. in W. *Kristalllätherverb.*, $C_4H_4Cl_6O_4 + C_4H_{10}O$, lange, an der Luft rasch verwitternde Prismen. Übergießt man trockenes Dichloralperoxydhydrat mit KJ-Lsg., so entwickelt sich stürmisch O unter Abscheidung von wenig J. *Acetaldehyd* liefert mit H_2O_2 ein kristallisierbares *Diacetaldehyddiperoxyd*, Smp. unter 100°, das aber wegen seiner explosiven Eigenschaften nicht weiter untersucht wurde. *Benzaldehyd* gibt mit H_2O_2 + A. + H_2SO_4 *Dibenzaldiperoxyd*, $C_{14}H_{12}O_4$ (s. o.), Prismen oder Nadeln, Smp. 202° (Gasentw.), l. in Chlf. und Ä., wl. in A. und P.Ä., unl. in W. Als Zwischenprod. entsteht jedenfalls *Dibenzalperoxydhydrat* (s. o.). — Aus $(NH_4)_2SO_4$, H_2O_2 und Formaldehyd läßt sich direkt *Hexamethylentriperoxyddiamin*, $N\begin{cases}CH_2.O.O.CH_2\\CH_2.O.O.CH_2\\CH_2.O.O.CH_2\end{cases}N$, erhalten, identisch mit dem *Hexaoxymethylendiamin* von Legler[1]). Weiße Täfelchen, wl. in allen Lösungsmitteln, sehr explosiv, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 gespalten in NH_3, H_2O_2, CH_2O. *Fa.*

Friedrich Darmstädter. Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade[2]). — Für obigen Zweck sehr geeignet ist eine Lsg. mit 4 bis 5 Proz. Cr_2O_3 und 20 bis 25 Proz. H_2SO_4. Wahrscheinlich entsteht intermediär CrO_3, welche aber in größerer Menge nicht nachweisbar war. *Anilin* läßt sich in obiger Lsg. zu *Chinon*, *Äthylalkohol* zu *Aldehyd*, *Anthracen* zu *Anthrachinon*, *Naphtalin* zu *Phtalsäure* oxydieren. *Fa.*

George Druce Lander. Alkylierung mit Hilfe von trockenem Silberoxyd und Alkyljodiden[3]). — *l-Menthol*, 6 Stunden mit 3 Moll. C_2H_5J und 1½ Moll. Ag_2O gekocht, gibt *Menthyläthyläther*, $C_{12}H_{24}O$, Öl vom Sdp. 207,5 bis 209,5°, D^{20}_4 0,8537, $[\alpha]^{20}_D$ —98,32°. Analog läßt sich aus *Benzoin* darstellen *Benzoinäthyläther*, $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO.C_6H_5$, aus Ligroin feine Nadeln vom Smp. 58 bis 58,5°, Sdp. 184 bis 186°. Als Nebenprodd. entstehen Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester. *Benzoinisopropyläther*, $C_{17}H_{18}O_2$, aus Ligroin Nädelchen vom Smp. 72 bis 75°, Sdp. 175 bis 180°. *Benzamid* läßt sich durch Kochen mit

[1]) Ber. 14, 602; 18, 3343; Ann. Chem. 217, 383; JB. f. 1881, S. 665; f. 1885, S. 1163. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 7, 131—133; Ref. Chem. Centr. 71, II, 782. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 729—753.

C_2H_5J und Ag_2O in *Äthylbenzamid* überführen, ebenso *Acetessigester* in *Äthylacetessigester*. Bei der letzteren Rk. entstehen als Zwischenprodd. die Ag-Salze $CH_3.C(OAg):CH.COOC_2H_5$ bzw. $CH_3.CO.CHAg.COOC_2H_5$, als Nebenprod. *β-Äthoxycrotonsäureester*. Die weitere Behandlung des Äthylacetessigesters mit $C_2H_5J + Ag_2O$ liefert nur wenig *Diäthylacetessigester*. *Jodessigester* und *Acetessigester* geben beim gemeinsamen Erhitzen mit Ag_2O *Acetbernsteinsäureester*. *Malonester* läßt sich normal äthylieren. *Salicylsäure* liefert beim Erhitzen mit $CH_3J + Ag_2O$ *Methoxybenzoësäure*. Zuweilen ist die Alkylierung von einer Oxydation begleitet, z. B. liefert *Benzaldehyd* mit $C_2H_5J + Ag_2O$ *Benzoësäureäthylester*. Den Schluß der Abhandlung bilden theoretische Erörterungen über den Verlauf der Alkylierungsrkk. *Fa.*

George Druce Lander. Alkylierung durch trockenes Silberoxyd und Alkyljodide [1]). — *Acetanilid* gibt mit Ag_2O und C_2H_5J *Äthyl-i-acetanilid*, $C_6H_5.N:C(OC_2H_5)(CH_3)$, farblose, leicht bewegliche Fl., Sdp. 207 bis 208°. Wird durch Mineralsäuren leicht verseift zu Anilin, Essigsäure und A., gibt beim Erwärmen mit Anilin *Diphenyläthenylamidin*, $C_6H_5.N:C(NH.C_6H_5)(CH_3)$, Smp. 131 bis 132°. *Malonsäure-Äthylester* wird durch langes Kochen mit Ag_2O und C_2H_5J teilweise übergeführt in *Äthylmalonsäure-Äthylester*. *Salicylsäure* liefert mit Ag_2O und CH_3J *Methoxybenzoësäure-Methylester*, Sdp. 245°, Smp. der freien *Säure* 99°. *Benzoin* wird bei der Alkylierung mittels Ag_2O teilweise oxydiert zu Benzaldehyd und Benzoësäure, welch letztere dann alkyliert wird. Auch *Acetessigester* liefert eine geringe Menge eines hoch sd. Oxydationsprod., wahrscheinlich *Diacetylfumarsäure-Äthylester*, aus Ä. feine Nadeln vom Smp. 102 bis 105°. *Fa.*

Joh. Pinnow. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässeriger Lösung [2]). — Bei der *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wäss. Lsg. oder Suspension* ist es nicht nötig, wie Hinsberg [3]) vorschreibt, mit Eis zu kühlen und die anderthalbfache bis doppelte Menge Essigsäureanhydrid anzuwenden, es genügt ein Überschuß von etwa 5 Proz., da die Ausnutzung nahezu quantitativ ist. Auch die Isolierung der freien Base läst sich umgehen, wofern man der Lsg. des Chlorhydrats die zur Bindung der HCl nötige Menge Natriumacetat beimischt. Auffallenderweise wird auch *Anilinchlorhydrat* unter Freiwerden von HCl acetyliert, und selbst ein erheblicher HCl-Überschuß verhindert die Acetylierung nicht vollständig. Die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids ist in diesem Falle von der Konz. der Anilinchlorhydratlsg. unabhängig. *Fa.*

Alfred Tingle. Einwirkung von Anilin und Hydroxylamin auf Hydroxyl- und ungesättigte Verbindungen [4]). — *Weinsäure-Diäthylester* (1 Mol.) gibt beim Kochen mit Anilin (6 Moll.) das schon bekannte *Tartranilid* [5]), $C_{16}H_{16}N_2O_4$, Smp. 255 bis 256°, sowie *Phenyltartraminsäure-Äthylester*, $C_6H_5.NH.CO.CH(OH).CH(OH).COOC_2H_5$, weiße Platten, Smp. 151 bis 152°, l. in heißem W., ll. in kalter KOH-Lauge, unl. in kalter, wl. in heißer Na_2CO_3-Lsg. Mit NH_2OH reagiert der Weinsäureester nicht. *Zimtsäure-Äthylester* reagiert nicht mit Anilin,

---

[1]) Chem. News 81, 201—202; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Ber. 33, 417—420. — [3]) Ber. 23, 2962; JB. f. 1890, S. 1760. — [4]) Amer. Chem. J. 24, 45—59. — [5]) Vgl. Arppe, Ann. Chem. 93, 352; JB. f. 1855, S. 476.

mit NH_2OH liefert er (in wäss.-alkoh. Lsg.) bei Zimmertemperatur *Phenylisoxazol*[1]), $C_6H_5.C:N.O.CO.CH_2$, goldgelbe Nadeln, Smp. 144,5° (Zers.), sowie ein Öl, das noch nicht vollständig untersucht ist. Die Einw. von NH_2OH auf *Salicylsäure-Methylester* in alkalischer Lsg. (6,9 g $NH_2OH.HCl$, 14 g KOH, 7,6 g Ester, A. bis zur völligen Lsg.) bei gewöhnlicher Temperatur ergab, in Bestätigung der Angaben von Jeanrenaud[2]), *Salicylhydroxaminsäure*, $C_7H_7NO_3$, Smp. 171° (Zers.). Abänderungen der obigen Reaktionsbedingungen lassen unter Umständen nur Salicylsäure finden. *Salicylsaures Na* liefert mit NH_2OH kein Additionsprod., auch mit Anilin reagiert es nicht. Salicylsäuremethylester liefert beim Kochen mit Anilin *Methylanilin* und Phenol, wenn Feuchtigkeit zugegen ist, außerdem auch eine geringe Menge *Salicylanilid*[3]), $C_{13}H_{11}O_2N$, Smp. 132°. *o-Nitrophenol* gibt beim vierstündigen Kochen mit Anilin (4 Moll.) eine in rotbraunen Platten kristallisierende, bei 200 bis 201° schm. Verb., welche bei sehr langem Kochen wieder zers. wird. *p-Nitrophenol* liefert bei derselben Behandlung nur ein amorphes schwarzes Pulver. Die Untersuchung wird fortgesetzt, sie soll über die durch die Aktivität der Gruppe $-CH=C(OH)-$ bedingten Rkk. Aufklärung bringen. *Fa.*

Oechsner de Coninck und Servant. Über den spezifischen Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden vom experimentellen Standpunkt aus[4]). — Leitet man durch wäss. oder wäss.-alkoh. Lsgg. von *Aceton*, *Acetophenon* und *Benzophenon* bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit Luft hindurch, oder läßt die Ketone lange Zeit in Berührung mit O, so bleibt ihre Rk. vollkommen neutral, während *Acetaldehyd* bei derselben Behandlung beträchtliche Mengen von Essigsäure liefert. Somit sind die Ketone in der Kälte nicht oxydierbar, wohl aber die *Aldehyde*. *Fa.*

A. Astruc und H. Murco. Acidimetrie der Aldehyde und Ketone[5]). — Als Indicatoren dienten *Helianthin A*, *Phenolphtaleïn* und *Poirriers Blau*. Die einfachen *Aldehyde* der fetten und aromatischen Reihe sind gegen alle drei neutral. *Glyoxal* verhält sich wie eine einbasische Säure, die Aufnahme des Alkalis ist aber eine sehr langsame, und beim Helianthin tritt der Umschlag etwas zu früh ein. *Chloralhydrat*, *Chloralalkoholat* und *Tribromaldehyd (Bromal)* erwiesen sich gegenüber Poirriers Blau als einbasisch. *Oxybutyraldehyd (Aldol)* ist gegen alle drei Indicatoren neutral; *Salicylaldehyd*, *p-Oxybenzaldehyd*, *Vanillin*, *Piperonal* sind gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphtaleïn und Poirriers Blau einbasisch. — Die einfachen fetten und aromatischen *Ketone* sind neutral. Daß die β-Diketone sich wie einbasische Säuren verhalten, ist bekannt, in der Tat läßt sich *Acetylaceton* mit Poirriers Blau genau titrieren, mit Phenolphtaleïn tritt der Umschlag zu früh ein. Dagegen erwies sich das *Acetonylaceton* als neutral. *Monochloraceton* und *Monobromacetophenon* sind gegenüber Helianthin neutral, gegenüber Phenolphtaleïn und Poirriers Blau einbasisch. Die Absättigung

---

[1]) Vgl. Claisen und Zedel, Ber. 24, 140; JB. f. 1891, S. 1220. Der Smp. wird dort zu 147° angegeben. — [2]) Ber. 22, 1273; JB. f. 1889, S. 1646. — [3]) Vgl. Limpricht, Ber. 22, 2907; JB. f. 1889, S. 1685. — [4]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 313—316. — [5]) Compt. rend. 131, 943—945.

ist aber, ähnlich wie beim Glyoxal, eine sehr langsame. *Brenzweinsäure* und *Lävulinsäure* sind gegen Phenolphtaleïn und Poirriers Blau genau einbasisch. Den Farbenumschlag mit Helianthin gibt erstere bei einer Aufnahme von 0,91 Mol. Alkali, letztere schon viel früher, während bekanntlich Propion- und Valeriansäure gegen Helianthin neutral sind. Die vorstehenden Resultate sollen noch thermochemisch bestätigt werden. *Fa.*

J. Tafel. Über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lsg.[1]). — Nachdem dem Vf. die elektrolytische Reduktion zuerst beim Strychnin[2]) gute Resultate geliefert hatte, stellte er eingehende Untersuchungen an über die besten Bedingungen und die Grenze der Anwendbarkeit der Methode. Das Eintreten oder Nichteintreten der Reduktion beim Stromdurchgang kann dadurch erkannt werden, daß man die H-Menge, welche aus der Kathodenzelle entweicht, mit derjenigen vergleicht, welche in einem nur mit H_2SO_4 gefüllten App. entwickelt wird, durch welchen derselbe Strom fließt. Die Differenz der H-Voll. bedeutet die Menge des zur Reduktion verbrauchten H. Vf. beschreibt den Gang der Methode ausführlich. Ganz allgemein ist die Reduktion schwer angreifbarer Substanzen nur mit Hilfe solcher Kathoden möglich, welche besonders hohe *„kathodische Überspannung“* besitzen[3]), weshalb nur Kathoden aus Hg und Pb verwendbar sind. Die Ggw. selbst minimaler Mengen fremder Metalle in der Kathodenflüssigkeit oder als Niederschlag auf der Kathode vermag schon den Eintritt der Rk. zu verzögern bzw. ganz zu verhindern. Besonders trifft dies für Pt zu, dann folgen Ag, Sn, Cu, Hg, Zn und Fe. Der Zeitbedarf der Rk. bleibt in verschiedenen App. dann annähernd der gleiche, wenn die Anfangskonz. der Substanz, die Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit (die *Stromkonz.*) und das Verhältnis zwischen dem Vol. der Kathodenflüssigkeit und der Oberfläche der Kathode gleich bleiben. Die Abkürzung der Reaktionsdauer, die, abgesehen von Zeitersparnis, besonders zur Vermeidung von sekundären Veränderungen der Rk.-Prodd. wünschenswert erscheint, wird bei gleicher Stromkonz. um so größer sein, je größer die Kathode im Vergleich zum Vol. der Kathodenflüssigeit ist, mit anderen Worten: je kleiner die Stromdichte wird. Der gleiche Effekt wäre durch Erhöhung der Reaktionstemperatur zu erzielen, doch ist letztere zu vermeiden, um den Eintritt von Nebenrkk. zu verhüten. Am geeignetsten ist das Verhältnis von Kathodenoberfläche in qcm : Kathodenraum in ccm = 1 : 1 oder 1 : 2. Da die Stromausbeute etwa proportional ist der Stromstärke, so wählt man am besten letztere so hoch, als gegebenenfalls möglich ist. Will man die Reaktionstemperatur von 15° nicht überschreiten, so muß man sich mit einer Stromkonz. von 120 Amp. pro Liter Fl. begnügen. Die Konz. der H_2SO_4, welche für das Gelingen der Rk. von Wichtigkeit ist, muß so gering wie möglich gewählt werden; wenn die Löslichkeit einer Substanz es zuläßt, gehe man über 50%ige H_2SO_4 nicht hinaus. Auch im Anodenraum betrage die Konz. der Säure nicht über 70 Proz. Als Anoden benutzte Vf. mit PbO_2 überzogene Bleiektroden. Um sich ein

---

[1]) Ber. 33, 2209—2224. — [2]) Ann. Chem. 301, 285; vgl. JB. f. 1897, S. 2257. — [3]) Caspari, Zeitschr. physik. Chem. 30, 89; vgl. JB. f. 1899, S. 218.

Bild zu machen von dem Eintritt bzw. Verlauf der Rk., führt man den Versuch am besten in folgendem geschlossenen App. aus: Als Kathodenraum dient eine poröse Ton- oder Porzellanzelle von lichtem Durchmesser 30 mm und 70 bis 75 mm Höhe, die mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen hermetisch verschließbar ist. Durch die mittlere Bohrung führt der zur Stromleitung dienende Stiel der walzenförmigen Bleikathode. Durch die zweite Bohrung geht ein Thermometer mit möglichst kleiner Quecksilberkugel und durch die dritte das Gasableitungsrohr. Die poröse Zelle ist in einer Entfernung von etwa 5 mm mit einer 60 mm hohen hohlzylindrischen Bleianode umgeben, die in einem Glasbecher von 60 mm lichter Weite und 90 mm Höhe steht. Das Auffangen des entweichenden Gases aus der Versuchszelle geschieht in Büretten, welche in einer pneumatischen Wanne stehen. Die Firma Dr. R. Haase in Hannover liefert den fertigen App. Die Anordnung des App. ermöglicht es, alle 2 Minuten das Vol. des entwickelten H zu messen. Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich nach Vf. Kurven konstruieren, die ein genaues Bild von dem Verlauf der Rk. geben. *Bsch.*

C. Täuber. Kristallographische Untersuchungen organischer Verbindungen[1]. — *Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2$, monosymmetrische Kristalle (aus A. und wenig HCOH), $a:b = 1{,}4833:1$, $\beta = 107^0\,53'$. *l-mandelsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O \, . \, C_8H_8O_3$, rhombisch, hemiëdrisch, $a:b:c = 0{,}7123:1:1{,}8252$. *d-* und *l-mandelsaures Strychnin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \, . \, C_8H_8O_3$, monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}6485:1:0{,}4080$, $\beta = 91^0\,23'$. *Neutrales traubensaures Strychnin*, $2\,C_{21}H_{22}O_2N_2 \, . \, C_4H_6O_6 \, . \, 6^1/_2\,H_2O$, monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}7174:1:0{,}7946$, $\beta = 93^0\,10'$. *Neutrales d-weinsaures Strychnin*, $2\,C_{21}H_{22}O_2N_2 \, . \, C_4H_6O_6 \, . \, 7\,H_2O$, monosymmetrisch, $a:b:c = 2{,}7769:1:1{,}0897$, $\beta = 92^0\,49'$. *Jodmethylat des N-Äthyldihydroisoindols*, asymmetrisch, $a:b = 0{,}8920:1$. *Benzsulfhydroxamsäure*, $C_6H_5SO_2 \, . \, NHOH$, rhombisch, $a:b:c = 0{,}9696:1:0{,}5665$. *Tribenzsulfhydroxylamin*, $(C_6H_5SO_2)_3NO$, asymmetrisch, $a:b:c = 0{,}6897:1:0{,}5183$. *Jodhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins*, $(CH_2OH)_3C \, . \, NH_2 \, . \, HJ$, regulär, tafelig nach einer Dodekaëderkante. *Chlorhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins*, $(CH_2OH)_3 \, . \, CNH_2 \, . \, HCl$, hexagonal, rhomboëdrisch, $a:c = 1:1{,}6231$. *Dicyanmethylacetessigester*, monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}6221:1:1{,}5650$, $\beta = 91^0\,50'$. *Cyanimidobenzoylpropionsäureester*, $CN \, . \, C(NH)CH \, . \, COC_6H_5$, monosymmetrisch, $a:b:c = 0{,}6942:1:1{,}0175$, $\beta = 100^0\,17'$. *α-Chlor-β-o-tolylisochinolin*, monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}3586:1:1{,}0507$, $\beta = 119^0\,45'$. *3-o-Tolylisocumarin*, rhombisch, $a:b:c = 0{,}7526:1:0{,}5499$. *o-Xylylphtalid*, monosymmetrisch, $a:c = 1:0{,}7880$, $\beta = 113^1/_2{}^0$. *Tr.*

Edmond Fiquet. Über die physiologischen Eigenschaften der Nitrile[2]. — Es wurden Tierversuche angestellt mit *Acetonitril* und *cyanessigsaurem Na*, sowie mit *Zimtsäurenitril* und *α-cyanzimtsaurem Na*. Es zeigte sich, daß das Acetonitril viel weniger giftig ist, als man seither annahm. Dagegen sind die höheren Nitrile stark giftig, die Erscheinungen sind ungefähr dieselben wie bei der Harnvergiftung. Durch Eintritt der Gruppe COONa wird die Giftigkeit beträchtlich vermindert. *Fa.*

---

[1]) Zeitschr. Krist. 33, 78—90. — [2]) Compt. rend. 130, 942—945.

Organische Analyse.

E. A. Hanike. Ein Apparat zur Selbstregulierung des Verbrennungsprozesses in der organischen Analyse [1]). — Vf. beschreibt seinen App. unter Beifügung von Zeichnungen. *Lw.*

Francis Gano Benedict. Absorptionsapparat für die organische Elementaranalyse [2]). — Der App. besteht aus 3 U-Röhren, von denen die erste, zur Aufnahme des W. dienende in einer bestimmten Weise mit konz. H_2SO_4 beschickt ist. Als Vorzüge der letzteren gegenüber dem $CaCl_2$ wird die größere Absorptionskraft, sowie der Umstand angeführt, daß CO_2 gar nicht absorbiert wird und daß unvollständige Verbrennungen sich durch eine Dunkelfärbung der H_2SO_4 bemerklich machen. Die zweite U-Röhre ist zur Absorption der CO_2 mit dem schon früher beschriebenen Natronkalk [3]) gefüllt, die dritte enthält in ihrem ersten Drittel ebenfalls Natronkalk, im übrigen mit H_2SO_4 getränkte Bimssteinstücke zum Zurückhalten der geringen Menge Feuchtigkeit aus der zweiten (in der Regel nicht mehr als 7 mg). Der App. ist durch Zeichnung erläutert, seine Füllung, Handhabung und Wägung werden ausführlich beschrieben, ebenso ein App. zur Reinigung der Luft bzw. des O. *Fa.*

Charles F. Mabery und William R. Clymer. Über die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittels Kupferoxyd [4]). — Auch die Vff. ziehen zur Absorption des W. konz. H_2SO_4 dem $CaCl_2$ vor [5]). Sie absorbiert zwar minimale Mengen CO_2, welche aber vernachlässigt werden können, wenn nicht mehr als 3 ccm verwendet werden. Am schwierigsten sind Petroleumkohlenwasserstoffe zu verbrennen, besonders die hoch siedenden erfordern große Aufmerksamkeit und die größte zulässige Hitze. Unerläßlich sind bei jeder neuen Verbrennungsröhre einige blinde Versuche zu Anfang, dann sollte sie 50 bis 100 Analysen aushalten. *Fa.*

Francis Gano Benedict. Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen [6]). — Um auch N-haltige Substanzen in dem gewöhnlichen, lediglich mit CuO beschickten Rohr verbrennen zu können, empfiehlt Vf., gewogene Mengen bekannter N-freier Substanzen im vorderen Teile des Schiffchens mit zu verbrennen und die entsprechenden Mengen H_2O und CO_2 von den Gesamtresultaten in Abzug zu bringen. Zu empfehlen sind in erster Linie reinster *Rohrzucker* und *Benzoësäure*. Sie wirken in der Weise, daß die bei der Verbrennung von Nitroverbb. usw. entstehenden N-Oxyde red. werden. Als sehr vorteilhaft erwies sich ferner, besonders bei explosiven Nitroverbb., das fein gepulverte Material mit der drei- bis vierfachen Menge reinsten Quarzes zu mischen. *Fa.*

F. Baucher. Die Bestimmung des Stickstoffs, besonders in Nitrocellulosen [7]). — Die Methoden von Schlösing und Kjeldahl erfordern

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 817—825. — [2]) Amer. Chem. J. 23, 323—334. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 389; JB. f. 1899, S. 825. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 213—218. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Amer. Chem. J. 23, 334—352. — [7]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 373—376; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1161.

bei den *Nitrocellulosen* besondere Vorsichtsmaßregeln, welche samt dem Analysengang beschrieben werden. *Fa.*

Amand Valeur. Über die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen [1]). — Die Substanzen werden in der Berthelotschen Bombe mit O verbrannt, Cl- und Br-haltige in Ggw. von konz. NH_3-Lsg., J-haltige in Ggw. von 2n-KOH. Im ersteren Falle erhält man das gesamte Halogen in Form von NH_4Cl bzw. NH_4Br, welche in bekannter Weise maßanalytisch bestimmt werden. Das J wird in der Hauptsache als KJ, in geringer Menge als KJO_3 erhalten. Man säuert die Lsg. mit verd. H_2SO_4 schwach an und destilliert das J in vorgelegte KJ-Lsg. Hierauf wird die Lsg. stark angesäuert, mit konz. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt und wiederum destilliert, wobei auch das als HJO_3 vorhanden gewesene J übergeht. Das Gesamt-J wird dann in bekannter Weise durch Titrieren mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. ermittelt. Die obigen Methoden erfordern nur wenig Zeit und sind für Massenbestimmungen sehr geeignet. *Fa.*

Ch. Marie. Phosphorbestimmung in organischen Verbindungen [2]). — Etwa 1 g Substanz wird in 15 bis 20 ccm konz. HNO_3 gelöst und zu dieser Lsg. unter Erwärmen in kleinen Portionen fein gepulvertes $KMnO_4$ zugegeben, bis die Fl. einige Minuten rot bleibt. Das ausgeschiedene MnO_2 wird durch KNO_2 oder $NaNO_2$ in Lsg. gebracht und alsdann die P_2O_5 in üblicher Weise durch Mo-Lsg. gefällt. Beim Auswaschen ist darauf zu achten, daß das Mn vollständig entfernt wird. *Fa.*

Vg. Zum Nachweis von Phosphor in organischen Substanzen [3]). — Die Substanz wird in HNO_3 gelöst und die Lsg. unter zeitweisem Zusatz von gepulvertem $KMnO_4$ auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Rotfärbung bestehen bleibt. Um Manganoxyd zu lösen, setzt man tropfenweise eine 10%ige Lsg. von Alkalinitrit hinzu, fällt H_3PO_4 mit molybdänsaurem NH_4 und befreit den Phosphormolybdatniederschlag durch sorgfältiges Auswaschen von Mn. *Tr.*

A. Schneider. Aschenbestimmung nach dem Arzneibuche [4]). — Das Arzneibuch verlangt bei einer Anzahl von organischen Substanzen, daß sie beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, und schreibt in den einzelnen Fällen die zur Aschenbestimmung nötige Menge des Stoffes vor. Vf. beschreibt, wie man am besten auf dem Platintiegeldeckel eine solche Bestimmung ausführt. Vf. betont ferner, daß bei solchen Bestimmungen dieselben Gewichtsstücke zu verwenden sind, da sonst bei der erlaubten Abweichung für Präzisionsgewichte, wie sie in Apotheken üblich sind, zu große Schwankungen auftreten. In den meisten Fällen wird man sogar von einer Wägung absehen können, zumal wenn man sich durch einige Vorversuche überzeugt, bis zu welchem Verbrennungsgrade bei Salzen auf der glatten Fläche eines Platindeckels nach dem Abdunsten der Fl. noch ein sichtbarer Anflug entsteht. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 82—87. — [2]) Daselbst, S. 44—45. — [3]) Pharm. Centr.-H. **41**, 356. — [4]) Daselbst, S. 454—456.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Thomas Bayley. Die Beziehung zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe [1]). — In einer Tabelle werden die Smpp. und $Sdpp._{760}$ bzw. $_{15}$ (bei den höheren Gliedern) der *Paraffine*, *Olefine* und *Acetylene*, ausgedrückt in absoluten Temperaturgraden, zusammengestellt und darauf hingewiesen, daß das Verhältnis Sdp./Smp. durchweg zwischen 1 und 2 liegt. Es wird versucht, den Einfluß der molekularen Konstitution auf obiges Verhältnis zu erklären, und es werden zu diesen Versuchen auch noch eine Reihe weiterer Kohlenwasserstoffe herangezogen. *Fa.*

Robert Pauli. Vergleichende Bestimmung der Paraffine verschiedener Schmelzpunkte im Braunkohlenteer [2]). — 10 g Teer werden mit 100 ccm eines bestimmten Gemisches von Ä. und A. bzw. A. und W. heiß behandelt, auf 14⁰ abkühlen gelassen und das ausgeschiedene *Paraffin* gewogen. Aus den so gefundenen Prozentgehalten als Ordinaten und den Smpp. als Abscissen konstruiert man sich eine Kurve, mit deren Hilfe man alsdann (durch Interpolation) feststellen kann, wieviel Proz. Paraffin von einem verlangten Smp. in dem betreffenden Teer vorhanden sind. *Fa.*

M. Elfstrand. Beobachtungen über die Wirkung einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verglichen mit derjenigen des Äthers, und über das Verhalten der Vaguserregbarkeit während der Narkose [3]). — Versuche mit Fröschen ergaben, daß *Pentan*, *Pental* und *Cyklopentadiën* ganz ähnlich wie *Äther*, nur schwächer narkotisierend wirken. Auch Säugetiere können durch Einatmen oder durch subcutane Injektion der obigen Kohlenwasserstoffe betäubt werden. Der Effekt der elektrischen Vagusreizung wird dabei gegenüber der Norm mehr oder weniger herabgesetzt, die Reizung ruft keinen Herzstillstand mehr hervor. *Fa.*

J. Meunier. Über die explosiven Gemische der Luft mit den Dämpfen der Kohlenwasserstoffe der hauptsächlichsten organischen Reihen [4]). — Durch Rechnung wurde gefunden, daß die Menge Kohlenwasserstoff, welche man der Luft beimischen muß, um eine exakte Verbrennung zu erzielen, beim *Methan* 5,40, *Äthan* 5,88, *Propan* 6,03, *Butan* 6,10, *Pentan* 6,15, *Hexan* 6,18, *Heptan* 6,21, *Octan* 6,23, *Nonan* 6,24, *Decan* 6,25 Proz. beträgt. Beim *Petroläther* kann man 6,20 Proz. annehmen, für einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} mit $n = \infty$, d. h. für reinen C berechnen sich 6,36 Proz. Zu derselben Zahl gelangt man für alle Glieder der *Äthylenreihe*, für das *Acetylen* berechnen sich 7,03, für das *Benzol* 7,04, für das *Toluol* 6,93 Proz. Das Experiment bestätigt die für die gesättigten Kohlenwasserstoffe gefundenen Zahlen,

[1]) Chem. News **81**, 1—3. — [2]) Chemikerzeit. **24**, 754—755. — [3]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 435—455; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 560. — [4]) Compt. rend. **131**, 611—613.

dagegen entzündet sich bekanntlich ein Gemisch von 93 Proz. Luft und 7 Proz Bzl. nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei höherer Temperatur. *Fa.*

R. Nasini und R. Salvadori. Bericht über die Analyse der brennbaren Gase von Salsomaggiore [1]. — Die betreffenden *Gase* kommen zusammen mit Salzwasser und *Erdöl* vor und dienen als Leuchtgas sowie als Heizmittel. Der Geruch erinnert an leichtes Erdöl, die Flamme ist mindestens ebenso hell wie diejenige des Leuchtgases. Die angewandten Untersuchungsmethoden werden eingehend beschrieben, sie ergeben für zwei aus verschiedenen Schächten stammende Gase: D. 0,642 bzw. 0,659; *Methan* 77,39 bzw. 73,85 Proz.; *Äthylen* 15,60 bzw. 14,78 Proz., schwere Kohlenwasserstoffe 1,80 bzw. 1,30 Proz.; O 0 bzw. 0,41 Proz., N 5,21 bzw. 9,66 Proz. *Fa.*

Sidney Young und Emily C. Fortey. Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des Diisopropyls und Diisobutyls [2]. — Beide Kohlenwasserstoffe wurden sowohl durch Einw. von Na auf die ätherische Lsg. der Jodide bzw. Bromide, als auch durch Elektrolyse der *K-Salze* der *Isobutter-* bzw. *Isovaleriansäure* dargestellt. Dabei ergab in allen Fällen die Darst. des *Diisopropyls* viel mehr Schwierigkeiten und eine viel geringere Ausbeute als diejenige des *Diisobutyls*. Als Mittel öfters wiederholter Bestimmungen wurden folgende Werte gefunden: Diisopropyl, $Sdp._{760}$ 58,08°, $D.^{0}_{4}$ 0,67948, kritische Temperatur 227,40°, kritischer Druck 23,345 mm. Diisobutyl, $Sdp._{760}$ 109,2°, $D.^{0}_{4}$ 0,71021, $D.^{11,9}_{4}$ 0,69996, kritische Temperatur 276,8°. Die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen, die Volumina von 1 g und die Molekularvolumina sowohl der Fl. als des gesättigten Dampfes sind in Tabellen zusammengestellt. *Fa.*

W. Markownikoff. Über die quaternären Paraffine. Zweite vorläufige Mitteilung [3]. — Analog dem Trimethyläthylmethan [4] läßt sich *Trimethylpropylmethan (Isoheptan)*, $(CH_3)_3C.CH_2.CH_2.CH_3$, aus tertiärem Butyljodid und Zinkpropyl, allerdings in geringer Ausbeute gewinnen. $Sdp._{748}$ 78°, $D.^{0}_{0}$ 0,6910, $D.^{20}_{0}$ 0,6743. Wird durch konz. HNO_3 nicht angegriffen. Die Nitrierung erfolgt am besten bei 110 bis 115° mit einer HNO_3 vom spez. Gew. 1,235. *Nitroisoheptan*, $(CH_3)_3C.CH(NO_2).C_2H_5$, $Sdp._{40}$ 89 bis 90°, $D.^{0}_{0}$ 0,9520, $D.^{20}_{20}$ 0,9401. Gibt mit KOH und $SnCl_2 + HCl$ *Äthylbutylpinakolin*, $Sdp._{765}$ 125 bis 126°, $D.^{0}_{0}$ 0,8258, $D.^{20}_{0}$ 0,8106, welches, wie das gewöhnliche Pinakolin, mit $KHSO_3$ nicht reagiert. *Semibarbazon*, lange, feine Nadeln, Smp. 173 bis 174° (bei raschem Erhitzen). *Amidoisoheptan*, $C_7H_{15}.NH_2$. Das *Chloraurat* bildet kleine, wasserfreie Nadeln, die sich in wäss. Lsg allmählich zers. Dasselbe Trimethylpropylmethan, $Sdp._{757}$ 78,5 bis 79°, $D.^{0}_{0}$ 0,7083, $D.^{20}_{0}$ 0,6921, ließ sich aus einer Fraktion 78 bis 90° der kaukasischen Naphta durch Ausfrieren des Hexanaphtens mittels flüssiger Luft, Entfernung der tertiären Kohlenwasserstoffe durch rauchende H_2SO_4, Nitrieren mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,15 und Dest. des Rückstandes über Na isolieren. *Fa.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 30, I, 281—296. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 1126—1144. — [3]) Ber. 33, 1905—1908. — [4]) Ber. 32, 1445; JB. f. 1899, S. 831.

Sydney Young. Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des normalen Octans[1]. — Für das *normale Octan* (aus Octyljodid) wurden folgende Werte gefunden: Sdp.$_{760}$ 125,8°, D.$^0_4$ 0,71848, kritische Temperatur 296,2°, kritischer Druck 18730 mm, kritische Dichte 0,2327, Volumen von 1 g 4,297 ccm, Molekularvolumen 488,9 ccm. *Fa.*

D. R. Steuart. Paraffinöl und Petroleum[2]. — Vergleichende Betrachtungen über die Zus. des schottischen Paraffinöls und der verschiedenen Erdöle, sowie über die verschiedenen Theorien der Erdölbildung. Vf. zweifelt nicht daran, daß bei der Entstehung des Erdöls auch chemische Einw. anorganischer Körper stattfindet, und denkt hierbei hauptsächlich an eine fraktionierende Kraft gewisser Erdschichten (ähnlich derjenigen der bekannten Fullererde), sowie an die reduzierenden Eigenschaften der Erdgase. *Fa.*

G. Krämer. Über das Diatomeenwachs und seinen Zusammenhang mit dem Erdöl[3]. — Der wesentliche Inhalt des Vortrages ist schon in einer früheren Veröffentlichung[4] niedergelegt. *Fa.*

C. Engler. Zur Geschichte der Bildung des Erdöls[5]. — Vf. wendet sich gegen die von Stahl[6], sowie Krämer und Spilker[7] entwickelten Ansichten, wonach *Diatomeen* das Rohmaterial für die Bildung des Erdöls abgegeben haben sollen. Er gibt zu, daß in einzelnen Fällen Diatomeenfett mitgewirkt haben mag, bestreitet aber entschieden eine Erdölbildung aus Pflanzenresten im gewöhnlichen Sinne. Er hält vielmehr an seiner bekannten Theorie der Erdölbildung aus mariner Fauna fest und legt eingehend dar, wie die Massenansammlungen derselben zustande kommen können. *Fa.*

M. Petroleum am Petschorafluß[8]. — Das betreffende Erdölvorkommen war schon zu Peters des Großen Zeiten bekannt, wiederholt wurden auch Versuche zur Ausbeutung gemacht. Diese Versuche sollen jetzt von neuem aufgenommen werden. *Fa.*

Charles F. Mabery. Über die Zusammensetzung des Erdöls[9]. — I. *Die über 216° siedenden Kohlenwasserstoffe des pennsylvanischen Erdöls.* 70 l Erdöl wurden unter 50 mm Druck sehr häufig fraktioniert. Die hochsiedenden Anteile ergaben bei der Verbrennung und Mol.-Gew.-Bestimmung Werte, welche zu folgenden Formeln führten: $C_{13}H_{30}$, Sdp. 225 bis 226°. $C_{14}H_{32}$, Sdp. 237 bis 238°. $C_{15}H_{32}$, Sdp. 256 bis 257°. $C_{16}H_{34}$, Sdp. 274 bis 275°. $C_{17}H_{36}$, Sdp. 288 bis 289°. $C_{18}H_{38}$, Sdp. 300 bis 301°. $C_{19}H_{40}$, Sdp. 316°. Ferner $C_{21}H_{44}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$. — II. *Über die Zusammensetzung des kalifornischen Erdöls*, gemeinsam mit Edward J. Hudson. Proben von verschiedenen Ölfeldern enthielten dieselben Kohlenwasserstoffe, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Die Fraktion 80° enthält 35 Proz. *Benzol*, die Fraktion 109 bis 110° 70 Proz. *Toluol*, die Fraktion 135

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1145—1151. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 989—992. — [3]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 90—94; Ref. Chem. Centr. 71, II, 601. — [4]) Krämer und Spilker, Ber. 32, 2940; JB. f. 1899, S. 836. — [5]) Ber. 33, 7—21. — [6]) Chemikerzeit. 23, 144. — [7]) Vgl. das vorangehende Referat. — [8]) Chem. Ind. 23, 241—242. — [9]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 502—508.

bis 140° 75 Proz. *Xylole*. Die niedrigsiedenden Anteile wurden bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, bis die Hauptmengen bei 68 bis 70°, bzw. 98 bis 100°, bzw. 118 bis 119° übergingen. Die erste Fraktion erwies sich als ein Gemisch von *Hexan* und *Hexamethylen*, die zweite als *Hexahydrotoluol*, C_7H_{14}. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden zwei Chloride, $C_7H_{13}Cl$ und $C_7H_{12}Cl_2$, dargestellt. Das Monochlorid gibt mit Na einen ungesättigten *Kohlenwasserstoff*, $C_{17}H_{12}$, Sdp. 96 bis 97°, sowie einen *Kohlenwasserstoff* vom Sdp. 230 bis 240°, wahrscheinlich $C_{14}H_{26}$. Die Fraktion 118 bis 119° zeigte die Zus. C_8H_{16}, ferner wurden isoliert: C_9H_{18}, Sdp. 135°, $C_{10}H_{20}$, Sdp. 162°, $C_{11}H_{22}$, Sdp. 196°[1]), $C_{12}H_{24}$, Sdp. 216°[1]). Alle diese Kohlenwasserstoffe wurden in die Chloride übergeführt und samt diesen analysiert und auf ihr Mol.-Gew. geprüft. Aus den höhersiedenden Anteilen wurden ferner abgeschieden: $C_{13}H_{26}$, $C_{14}H_{28}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{16}H_{32}$, $C_{17}H_{34}$, $C_{18}H_{36}$, $C_{19}H_{38}$, $C_{21}H_{42}$. — III. *Zusammensetzung des japanischen Erdöls*, gemeinsam mit S. Takano. Die japanischen Rohöle sind in ihrer Zus. sehr verschieden. Sieben verschiedene Sorten wurden auf Dichte, Jodzahl, Gehalt an S und N untersucht, sowie auch der Dest.-Probe unterworfen. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist höher als im pennsylvanischen, aber niedriger als im californischen Öl. Isoliert wurden *Kohlenwasserstoffe* der Reihe C_nH_{2n} mit den Sdpp. 98°, 118°, 135°, 162°, 196°, 216° und den Dichten 0,7454, 0,7621, 0,7787, 0,7902, 0,8061, 0,8165. Die Fraktion 196° hat die Zus. $C_{11}H_{22}$ [1]), 216° $C_{12}H_{24}$ [1]). — IV. *Über die Stickstoffverbindungen im californischen Erdöl*. Der N-Gehalt des Erdöls läßt sich nur durch Verbrennen und Messen bestimmen, die Kjeldahlsche Methode gibt viel zu niedrige Resultate. 16 Proben californischer Rohöle ergaben als höchsten Gehalt 2,39, als niedrigsten 0,91 Proz. N, was mindestens einem Gehalt von 10 bis 20 Proz. an N-Basen entspricht. Diese Basen lassen sich den Destillaten durch verd. H_2SO_4 entziehen und aus letzterer durch Alkali wieder ausfällen. Es sind schwere Öle von durchdringendem, an Nicotin erinnerndem Geruch. Bei gewöhnlichem Druck lassen sie sich nicht unzers. destillieren, wohl aber im Vakuum [2]). — Die Analyse der einzelnen Fraktionen und die Bestimmung des Mol.-Gew. führte zu folgenden Formeln: $C_{12}H_{17}N$, Sdp. 130 bis 140°; $C_{13}H_{18}N$, Sdp. 197 bis 199°; $C_{14}H_{19}N$, Sdp. 215 bis 217°; $C_{15}H_{19}N$, Sdp. 223 bis 225°; $C_{16}H_{19}N$, Sdp. 243 bis 245°; $C_{17}H_{21}N$, Sdp. 270 bis 275°. Keines der Öle wird beim Abkühlen fest, wohldefinierte Salze waren nicht zu erhalten, die Oxydation mit CrO_3 liefert nur Essigsäure, diejenige mit $KMnO_4$ gab NH_3 bzw. N. Erhitzen mit C_2H_5J im Rohr führt zu Additionsverbb. Jedenfalls enthalten die Basen einen Tetrahydrochinolin- und außerdem wahrscheinlich noch einen Benzolring. — V. *Schwefelverbindungen im kanadischen Erdöl*. Zur Abscheidung der S-Verbb. wurden die Destillate mit H_2SO_4 behandelt und letztere mit W. verd. Die so abgeschiedenen Öle enthalten auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe und noch andere Körper. Beim Schütteln mit alkoholischer $HgCl_2$-Lsg. werden nur die S-Verbb.

---

[1]) Markownikoff fand im russischen Erdöl einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{22}$ vom Sdp. 182°, $C_{12}H_{24}$ vom Sdp. 196°. — [2]) Der Druck ist nicht angegeben.

gefällt, welche sich nur im Vakuum unzers. destillieren lassen. Folgende Verbb. wurden herausfraktioniert: $C_7H_{14}S$, $Sdp._{50}$ 71 bis 73°; $C_8H_{16}S$, $Sdp._{50}$ 79 bis 81°; $C_8H_{16}S$, $Sdp._{50}$ 97 bis 98°; $C_9H_{18}S$, $Sdp._{50}$ 110 bis 112°; $C_{10}H_{20}S$, $Sdp._{50}$ 114 bis 116°; $C_{11}H_{22}S$, $Sdp._{50}$ 129 bis 131°; $C_{14}H_{28}S$, $Sdp._{50}$ 168 bis 170°; $C_{18}H_{36}S$, $Sdp._{50}$ 198 bis 200°. Durch $KMnO_4$ werden die Sulfide in alkalischer oder saurer Lsg. zu *Sulfonen* oxydiert, von welchen die folgenden analysiert wurden: $C_7H_{14}SO_2$, $C_8H_{16}SO_2$, $C_9H_{18}SO_2$, $C_{11}H_{22}SO_2$, $C_{12}H_{24}SO_2$. Die *ungesättigten Kohlenwasserstoffe* (s. o.) nehmen begierig Br. auf. Die Analyse der Bromide, welche, wie die Kohlenwasserstoffe selbst, sehr unbeständig sind, wies auf die Formeln C_6H_{12}, C_7H_{14}, C_8H_{16}, C_9H_{18} hin, Äthylenderivate liegen aber augenscheinlich nicht vor. *Fa.*

Charles F. Mabery und D. M. Buck. Über die Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum [1]). — Das untersuchte Öl war sehr dick und dunkel, $D.^{20}$ 0,9600, 0,94 Proz. S. Es wurde durch längeres Stehen mit $CaCl_2$ entwässert und wiederholt im Vakuum fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 (wenn Zers. befürchtet wurde, nach vorheriger Verdünnung mit Gasolin) von den Benzolkohlenwasserstoffen befreit, auf spez. Gew. und Refraktion untersucht und außerdem der Verbrennung unterworfen. Folgende Kohlenwasserstoffe wurden gefunden:

	$Sdp._{25}$ Grad	D.	Refraktionskoëffizient	Molekular-Refraktion	
				berechnet	gefunden
$C_{14}H_{26}$	125 bis 130	0,8711	1,4713	62,34	62,39
$C_{15}H_{28}$	140 „ 145	0,8788	1,4746	66,94	66,70
$C_{16}H_{30}$	160 „ 165	0,8894	1,4672	71,55	69,40
$C_{17}H_{32}$	175 „ 180	0,8966	1,4721	76,14	73,85
$C_{19}H_{36}$	195 „ 200	0,9020	1,4928	85,35	84,70
$C_{21}H_{38}$	215 „ 220	0,9163	1,4979	92,46	92,91
$C_{25}H_{46}$	270 „ 275	0,9410	1,5152	110,87	111,00

Fa.

Clifford Richardson. Bemerkungen über Texas-Petroleum [2]). — Zwei Erdölvorkommen in *Texas*, *Corsicana* und *Sour Lake*, werden eingehend beschrieben. Von Interesse ist, daß die ölhaltigen Sande Reste von Foraminiferen enthalten. Die chemische Untersuchung ergab, daß beide Öle verhältnismäßig schwer und frei von Paraffin sind. Ursprung und Charakter dürften bei beiden gleich sein, von den östlicheren und westlicheren Ölen sind sie durchaus verschieden. *Fa.*

Clifford Richardson. Petroleum vom Olindafeld in Californien [3]). — Das betreffende Rohöl ist von brauner Farbe, $D.^{20}_{20}$ 0,9393. Es enthält Phenole und viel Pyridinbasen. Infolgedessen tritt der Crackingprozeß schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein, und das Öl dürfte sich lediglich für Heizzwecke, nicht zur Raffination

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 553—556. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 121—123. — [3]) Daselbst, S. 123—124.

eignen. Dagegen bietet es vom wissenschaftlichen Standpunkte aus hohes Interesse. *Fa.*

Rudolf Wischin. Die russische Erdölindustrie am Anfang unseres Jahrhunderts [1]). — Aus dem interessanten Aufsatz, welcher ein übersichtliches Bild von der Gewinnung und Verarbeitung des *russischen Erdöls* gibt, sei hier nur erwähnt, daß die russische Produktion die amerikanische bereits überflügelt hat und daß das *Bakuer Erdöl* in folgenden Fraktionen in den Handel kommt: *Benzin*, $D.^{15}$ 0,715 bis 0,730. *Kerosin* (Leuchtöl), $D.^{15}$ 0,826 bis 0,828, Flammpunkt nicht unter 28°. *Solaröl*, $D.^{15}$ 0,881 bis 0,892, Flammpunkt über 125°. *Gasöl* (zur Leuchtgaserzeugung), $D.^{15}$ 0,878 bis 0,895, Flammpunkt mindestens 75°. *Spindelöl*, $D.^{15}$ 0,896 bis 0,900, bei — 15° noch flüssig, Flammpunkt über 150°. *Maschinenöl*, $D.^{15}$ 0,905 bis 0,912, Flammpunkt über 180°, Stockpunkt unter — 10°. *Zylinderöl*, $D.^{15}$ 0,911 bis 0,917, Flammpunkt über 210°, Stockpunkt mindestens + 5°. *Masut* (dunkle Destillationsrückstände), $D.^{15}$ 0,912 bis 0,915, als Heizmaterial dienend, Flammpunkt über 80°. *Goudron*, ganz schwere Destillationsrückstände, $D.^{15}$ 0,930 bis 0,940. *Fa.*

Carl Dziewonski. Ergebnisse der Untersuchung einiger galizischer Erdöle [2]). — Zehn Rohöle verschiedener Provenienz wurden in üblicher Weise der fraktionierten Dest. unterworfen. Menge und spez. Gew. der einzelnen Fraktionen sind in Tabellen zusammengestellt. *Fa.*

L. Edeleanu und G. A. Filiti. Beiträge zur Kenntnis der rumänischen Erdöle [3]). — Die angewandten Untersuchungsmethoden bieten nichts Neues. Die *rumänischen Erdöle* sind durchweg arm an O-haltigen Verbb. Auch S und N enthalten sie nur teilweise und nur in sehr geringer Menge, ersteren wahrscheinlich in Form von *thiophenartigen* Körpern. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist meist beträchtlich, aus dem Erdöl von *Berka* wurden *Benzol*, *Toluol*, *Xylol*, *Mesitylen* in Form ihrer Nitroderivate abgeschieden. Paraffin ist in wechselnden Mengen vorhanden. Die Farbe der Rohöle schwankt zwischen hellgelb und schwarz, das spez. Gew. im allgemeinen zwischen 0,79 und 0,87. Der Geruch ist meist angenehm ätherisch, die meisten sieden zwischen 25 und 62°. Eine große Anzahl von Einzelvorkommen wurde eingehend auf ihre physikalischen Eigenschaften, die einzelnen Fraktionen auf Menge und D., sowie die betreffenden Leuchtöle auf ihren Flammpunkt geprüft. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. *Fa.*

A. O. Saligny. Beiträge zur Kenntnis der Erdöle Rumäniens [4]). — Zwölf verschiedene Sorten *rumänischer Erdöle* wurden eingehend untersucht, hauptsächlich auch auf die Verwendbarkeit von Gemischen höher und niedriger siedender Fraktionen als Leuchtöle. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Von chemischen Individuen wurden isoliert *Äthylisobutan* und *Isopropan*. *Fa.*

P. Poni. Über die Zusammensetzung des rumänischen Petroleums [5]). — Die bis 100° siedenden Anteile des Erdöls von *Colibari* wurden

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 313—318. — [2]) Daselbst, S. 343—345. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 382—403. — [4]) Bul. Roumanie 8, 351—365; Ref. Chem. Centr. 71, I, 60. — [5]) Analele Academici romane 23, 3—4; Ref. Chem. Centr. 71, II, 452.

nach weitgehender Fraktionierung in üblicher Weise untersucht. Acetylen- und Äthylenkohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden, dagegen wurden gefunden: *tertiäres Pentan*, geringe Mengen *Äthan*, *Propan*, *Butan*, *n-Pentan* (Sdp. 37°), *Isopentan* (Sdp. 29°, gibt bei der Oxydation mit rauchender HNO_3, Essigsäure, CO_2 und zwei feste, noch nicht näher untersuchte Körper), *Pentanmethylen* (?), *tertiäres Hexan* (?), *n-Hexan*, *Methylpentamethylen* (Sdp. 70 bis 72°, gibt bei der Oxydation mit rauchender HNO_3, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäuren und CO_2), *Benzol*, *Hexamethylen*, *Heptane*, *Toluol*, *Methylhexamethylen* (? Sdp. 102°). *Fa.*

A. A. Shukoff und N. S. Pantjuchoff. Über Paraffin in russischer Naphta [1]). — Zur Bestimmung diente die Methode von Zaloziecki mit der Abänderung, daß das Verhältnis Amylalkohol zu Äthylalkohol nicht wie 1 : 1, sondern wie 3; 1 und sogar 4 : 1 und als Stärke des Äthylalkohols nicht 75, sondern 90 Proz. gewählt wurde. Die Holdesche Methode scheint den Vff. mehr für raffinierte Öle geeignet zu sein. Sie fanden im kaukasischen Erdöl bis 0,76, im transkaspischen dagegen bis zu 5,80 Proz., in russischen Maschinenölen bis 0,43, in Zylinderölen bis 1,52, in Crackdestillaten bis 3,7 Proz. Paraffin, dessen Smp. zwischen 53 und 58° schwankte. *Fa.*

Ferdinand Ulzer. Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und Naphtaprodukte [2]). — Ein zusammenfassender Bericht über das Jahr 1899, vom analytischen und technischen Standpunkte aus. *Fa.*

Wilh. Stelzer in Deutsch-Wilmersdorf und Paul Opitz in Berlin. Verfahren zur Reinigung von Petroleum. [D. R.-P. Nr. 106516] [3]). — Man versetzt *Petroleum* mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Ölen, welche an der Luft O aufnehmen und denselben an andere Körper wieder abgeben, und leitet in dieses Gemisch Luft ein. Dadurch werden die im Petroleum enthaltenen Verunreinigungen verharzt. Die gebildeten Harze werden durch Ausschütteln mit NaOH oder konz. H_2SO_4 entfernt. *Oett.*

Charles Henry in Paris. Verfahren zur Reinigung von Petroleum. [D. R. P. Nr. 107239] [4]). — Man behandelt *Petroleum* mit Kaliumplumbit. *Oett.*

Sigmund Stransky und Alexander Gurwitsch. Das Ragosin-Destillationsverfahren [5]). — Die Vff. besprechen sehr ausführlich zunächst die theoretischen Überlegungen, welche Ragosin dazu brachten, seinen neuen (patentierten) Dest.-App. zu konstruieren. Der App. besteht im wesentlichen aus einer Blase zur kontinuierlichen Dest. des Rohöls und einem als Dephlegmator fungierenden Oberkessel. Zur Unterstützung der Dest. dienen überhitzter W.-Dampf und Benzin. Entgegen anderweitigen günstigen Angaben fanden die Vff. durch praktische Versuche, daß dem Ragosin-Verfahren, trotzdem es als ein großer Fortschritt anzuerkennen ist, auch noch große Mängel anhaften, und zeichnen

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 94—97; Ref. Chem. Centr. 71, II, 224—225. — [2]) Chemikerzeit. 24, 755—757. — [3]) Patentbl. 21, 61. — [4]) Daselbst, S. 161. — [5]) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 68—73, 89—94, 109—113; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1048 und 71, II, 221 u. 222.

gleichzeitig den Weg vor, auf welchem jene Mängel vielleicht zu beseitigen sind. *Fa.*

Ernst Eckstein aus Fulda, zurzeit in Würzburg. Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen. [D. R. P. Nr. 108781 [1]). — Man setzt *Petroleum* oder einer Mischung von Petroleum und Rüböl nach erfolgter Klärung in CS_2 gelösten P zu. *Oett.*

Basil Steuart. Beitrag zur Zusammensetzung des Schieferöls [2]). — Eine größere Menge leichten *schottischen Schieferöls* wurde in der üblichen Weise fraktioniert, die einzelnen Fraktionen durch H_2SO_4 von den Olefinen, durch H_2SO_4–HNO_3 von den aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit und die verbleibenden Paraffine wiederum fraktioniert. Durch Sdp. und D. konnten mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden: *n-Pentan, Isopentan, Methyltetramethylen* (?), *n-* und *Isohexan, Methylpentamethylen* (?), *Hexamethylen* (?), *n-* und *Isoheptan, Methylhexamethylen* (?). Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden *Benzol* und *Toluol* in Form ihrer Nitroderivate isoliert. *Fa.*

R. Zaloziecki und L. Gans. Über hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls [3]). — Derartige Kohlenwasserstoffe wurden unter verschiedenen Namen, wie Petrocen, Picen, Thallen, Cracken, schon öfters untersucht, und die Vff. haben zunächst die betreffende Literatur vollständig zusammengestellt. Sie untersuchten ihrerseits das sogenannte *Erdölharz*, welches ganz am Schluß des Crackingprozesses in Form von gelbbraunen und grünbraunen, leicht erstarrenden Dämpfen übergeht, seiner Menge nach aber nur 0,04 Proz. des Rohpetroleums ausmacht. Es erwies sich als ein sehr kompliziertes Gemenge, welches zunächst durch Benzin vom Paraffin befreit und dann einer sehr großen Anzahl fraktionierender Kristallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln: A., CS_2, Benzin, Bzl., Essigäther, Aceton, Eisessig, unterworfen wurde. So konnten nach mühsamer Arbeit schließlich folgende Verbb. isoliert werden: weiße, seideglänzende Blättchen, Smp. 250,5°; kristallinisches, lichtgelbes Pulver, Smp. 228°; licht kanariengelbe Schüppchen, Smp. 221,5°; große, weiße, perlmutterglänzende Blättchen mit grünlichem Schimmer, Smp. 205°; ebensolche Blättchen mit grüner Fluorescenz, Smp. 191,5°; Blättchen mit Ag-Glanz, Smp. 168°; ebensolche, Smp. 155,5°; hellgelbe Blättchen mit grünlichem Stich, Smp. 153°; lichtgraue, silberglänzende Schüppchen, Smp. 147°; graue, perlmutterglänzende Schüppchen, Smp. 140°. Die Löslichkeit nimmt allgemein mit fallendem Smp. zu. Am eingehendsten wurde der höchst schmelzende *Kohlenwasserstoff* untersucht. Sehr wahrscheinlich kommt ihm die Formel $C_{15}H_{10}$ zu. *Pikrat:* amaranthfarbige Nädelchen, Smp. 178°. *Bromderivat*, lange, weiße Nadeln, Smp. 276°. *Reduktionsprodukt* (mit Na und Amylalkohol): Smp. 177°. Auch die übrigen Kohlenwasserstoffe gehören wahrscheinlich sämtlich einer Reihe C_nH_{2n-20} an. Die Vff. schlagen für diese Reihe den Namen *Petrocene* vor und führen als allgemeine Eigenschaften der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe folgende an: Sie lösen sich in konz. H_2SO_4, geben keine Chinone, verbrennen mit CrO_3 voll-

[1]) Patentbl. 21, 449. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 986—989. — [3]) Chemikerzeit. 24, 535—536, 553—557.

ständig, werden nicht zu aromatischen Carbonsäuren oxydiert, bilden Pikrate nur in Chlf.-Lsg. und werden leicht hydrogenisiert. Über ihre Konstitution läßt sich vorläufig nichts aussagen. *Fa.*

R. A. Wischin. Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie [1]). — Zur Raffinierung des Leuchterdöls und der Schmieröle werden Jahr für Jahr Schwefelsäure und Ätznatron im Werte von Millionen verbraucht. Zur Verwertung der Abfallsäuren und Abfalllaugen sind schon eine große Anzahl von (zumeist patentierten) Methoden vorgeschlagen worden, welche Vf. im Zusammenhange bespricht. Im allgemeinen wird die Abfallsäure von der Benzin- und Petroleumreinigung durch Verdünnen mit W. und Absitzenlassen gereinigt und dann wieder auf 60° Bé konzentriert. Die in den Abfalllaugen in großen Mengen enthaltenen *Naphtensäuren* sollen auf *Türkischrotöl* und *Seifen* verarbeitet werden, die letzteren zeigen aber einen sehr unangenehmen Geruch, außerdem lassen sich nur Schmierseifen darstellen, da auch die Natronsalze nicht fest sind. *Fa.*

Ferdinand Ulzer. Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie [2]). — Im Anschluß an den gleichnamigen Artikel von Wischin [3]) wird bemerkt, daß die aus *Naphtensäuren* gewonnenen *Türkischrotöle* minderwertig sind. Durch Vakuumdest. lassen sich zwar die Naphtensäuren nahezu farblos erhalten und in fast weiße *Natronseifen* überführen, welche aber schmierseifenähnlich sind und denen immer noch ein schwacher, aber sehr unangenehmer Geruch anhaftet. *Fa.*

C. Reuß. Über die alkalischen Abfalllaugen der Petroleumfabriken und deren Verwendung bei der Fabrikation antiseptischer Mittel zum Tränken von Eisenbahnschwellen und Bauholz [4]). — Vf. berichtet über Versuche, welche K. W. Charitschkoff in der angedeuteten Richtung ausgeführt hat. Naphta an sich und Naphtarückstände (Masut) sind für den obigen Zweck nicht verwendbar, weil sie nicht antiseptisch wirken. Wohl aber tun dies die in den Abfalllaugen der Petroleumraffinerien enthaltenen *Naphtasäuren*, sowohl für sich, als in Form ihrer Salze. Es wird vorgeschlagen, diese Säuren in die *Cu-Salze* überzuführen und eine 2 %ige Lsg. dieser Salze in *Ligroin* bzw. *Gasolin* als Holzimprägnierungsmittel anzuwenden. *Fa.*

L. Spiegel und Max Naphtali. Untersuchungen über Naphtalan [5]). — Das *Naphtalan*, ein als Salbengrundlage empfohlenes Produkt der *Mineralölindustrie*, wurde auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften eingehend geprüft. D. 0,92 bis 0,94, Smp. 110 bis 114°. Beginn des Siedens bei 340°. Farbe braunschwarz, Geruch schwach teerartig. Das Präparat nimmt bis zu 25,5 Proz W. auf. Außer Kohlenwasserstoffen enthält es 0,56 Proz. Fettsäuren in Form von Seifen, ferner 0,19 Proz. S, 0,82 Proz. Asche, hauptsächlich Na_2O. Infolge seiner Unveränderlichkeit und desinfizierenden Wirkung ist es als Salbengrundlage und zu Verbandmitteln hervorragend geeignet. *Fa.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 507—511. — [2]) Daselbst, S. 1273. — [3]) Vgl. das vorangehende Ref. — [4]) Chem. Ind. 23, 197—200. — [5]) Chemikerzeit. 24, 2—3.

Otto Helmers in Hamburg. — Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen löslichen Salzen entsprechenden freien Säuren. [D. R.-P. Nr. 112630] [1]). — Ein kleiner Tl. der in der sogenannten *Ichthyolsulfosäure* enthaltenen Säuren bildet in W. l. Erdalkali- und Schwermetallsalze, die beim Neutralisieren des Säuregemisches mit dem betreffenden Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat in Lsg. bleiben. Die unlösl. Salze werden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die entsprechenden Säuren werden durch Ausfällen der Base und Eindampfen der abfiltrierten Lsg. dargestellt. *Oett.*

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen Salzen entsprechenden Säuren. [D. R.-P. Nr. 114393] [2]). — Man behandelt die durch Einwirkung von H_2SO_4 auf schwefelfreie Mineralöle bzw. Kohlenwasserstoffe erhaltenen Sulfosäuren, z. B. des Tumenols und der Harzöle, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 112630 [3]). Die erhaltenen Prodd. sind von den bisher bekannten Sulfosäuren des Tumenols und der Harzöle, abgesehen von der Löslichkeit der Erdalkali- und der Schwermetallsalze, durch ihren höheren S-Gehalt ausgezeichnet. Die erhaltenen Säuren und Salze eignen sich zum Löslichmachen von Kohlenwasserstoffen, ätherischen Ölen und anderen Substanzen in W. *Oett.*

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäß Patent Nr. 112630 erhaltenen Säuren. [D. R.-P. Nr. 114394] [4]). — Die nach dem Verfahren des Patents Nr. 112630 [5]) darstellbaren Säuren und Salze zeichnen sich durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften aus; es ist somit nicht möglich, Salze, welche eine leicht zu reduzierende Basis enthalten, darzustellen. Hingegen kann man durch Behandlung der Säuren und Salze des erwähnten Patents mit Oxydationsmitteln (H_2O_2, CrO_3) dieselben so weit umwandeln, daß auch die Salze mit leicht reduzierbarer Basis (Hg, Ag usw.) haltbare wäss. Lsgg. geben. Die Prodd. finden als Desinfektionsmittel Verwendung. Nach einem weiteren Patent desselben: „*Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäß Patent Nr. 114393 dargestellten Säuren*“ [D. R.-P. Nr. 114395] [6]) werden die nach dem Verfahren des Patents Nr. 114393 [7]) erhaltenen Säuren und Salze in gleicher Weise behandelt. Die erhaltenen oxydierten Sulfosäuren und Salze sind in W. ll. und sollen sich besonders als Desinfektionsmittel eignen. *Oett.*

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Darstellung geruch- und geschmackloser Präparate aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen Sub-

[1]) Patentbl. 21, 1105. — [2]) Daselbst, S. 1474. — [3]) Daselbst, S. 1105; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Patentbl. 21, 1474. — [5]) Daselbst, S. 1105; vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Patentbl. 21, 1474; vgl. die vorangehenden Referate. — [7]) Patentbl. 21, 1474; vgl. die vorangehenden Referate.

stanzen. [D. R.-P. Nr. 107233][1]). — Formaldehyd wirkt auf die durch H_2SO_4 und *Mineralöle* oder ähnliche Kohlenwasserstoffe erhaltenen Prodd. beim Erhitzen unter Bildung eines breiigen Niederschlages ein. Nach dem Auswaschen mit W. erhält man geruch- und geschmacklose, in der Therapie zu verwendende Prodd. *Oett.*

S. F. Peckham. Was ist Parianit?[2]). — Vf. untersucht die Frage, wie *Trinidadasphalt* zu behandeln ist, um seine wesentlichen Bestandteile abzuscheiden, ohne sie zu zers., und so seine chemische Struktur zu ergründen. Er beschreibt nochmals ausführlich die von ihm eingehaltene Analysenmethode, welche wesentlich in einer successiven Extraktion des Asphalts mit verschiedenen Lösungsmitteln besteht, und verteidigt sie gegen verschiedene Einwände. Er kommt zu dem Resultat, daß wir über die Zus. des „*Parianits*" (d. h. einer chemischen Verb., welche den wesentlichen Bestandteil des obigen Asphalts bilden soll) noch sehr wenig wissen. In der Diskussion erläutert H. Endemann seine ebenfalls schon publizierten, von denen Peckhams abweichenden Ansichten über die Asphaltanalyse. Seine Methode gründet sich nicht auf eine successive Extraktion, sondern auf die Flüchtigkeit einzelner Bestandteile und Ermittelung der elementaren Zus. des nicht flüchtigen Anteils. *Fa.*

H. Endemann. Was ist Parianit?[3]). — Um ein Mißverständnis aufzuklären, konstatiert Vf., daß er, wenn auch keine kristallisierten, doch anderweitige chemische Verbb. aus den festen Bestandteilen des Asphalts isoliert hat. *Fa.*

Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Wien. Verfahren zur Herstellung einer schwer schmelzbaren Masse aus Asphalt. [D. R.-P. Nr. 110302][4]). — Durch trockene Dest. von natürlichem *Asphalt* bis zu dem Punkte, wo noch keine Abscheidung von Kohle erfolgt, erhält man eine Masse von hohem Smp., so z. B. aus gewöhnlichen Sorten von Trinidadasphalt durch Abtreiben von 10 Proz. flüchtiger Stoffe ein Prod. mit dem Smp. 180°. *Oett.*

J. P. Gomes. Bitumen aus Libollo[5]). — Vf. beschreibt unter dem Namen *Libollit* ein aus Angola stammendes neues, asphaltähnliches Mineral, das als Verunreinigungen SiO_2, Fe und vorwiegend kieselsaure Tonerde enthält. *Tr.*

A. C. Langmuir. Die Bestimmung des Schwefels in Bitumina[6]). — Vf. weist die von S. F. und H. E. Peckham[7]) gegenüber E. H. Hodgson[8]) geübte Kritik zurück und macht auf eine Reihe von Fehlerquellen bei der Methode Peckham aufmerksam. Er zieht zur S-Bestimmung in Asphalten die Methode Eschka in der von Heath[9]) vorgeschlagenen Modifikation vor und bestimmt die Mineralbestandteile gesondert durch vorsichtige Veraschung, Ausziehen der Asche mit HCl und Schmelzen des unl. Rückstandes mit $K_2CO_3 + Na_2CO_3$. *Fa.*

---

[1]) Patentbl. **21**, 156. — [2]) J. Frankl. Inst. **149**, 161—193, 314. — [3]) Daselbst, S. 314. — [4]) Patentbl. **21**, 725. — [5]) Comm. da dir. dos. trabalh. geol. de Portugal **3**, II, 244—250, 290—291; Ref. Neues Jahr. Mineral. 1900, S. 18. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 99—102. — [7]) Daselbst **21**, 772—776; JB. f. 1899, S. 841. — [8]) JB. f. 1898, S. 855. — [9]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 630; JB. f. 1898, S. 391.

Jenö Kovács und Sam Sötét. Analytisches Verfahren zur Unterscheidung des natürlichen Asphaltbitumens von Petroleumpech (Naphtasatz) oder sogenanntem Petroleumasphalt und von Steinkohlenteerpech [1]). — *Petroleum-* und *Steinkohlenteerpech* werden neuerdings als Surrogate für natürlichen *Asphalt* zu Trottoirbelägen usw. verwendet, trotzdem sie dafür ungeeignet sind. Das von den Vff. angegebene Unterscheidungsverfahren ist ein rein empirisches: CS_2-Auszüge der zu untersuchenden und bekannten Materialien werden nebeneinander auf ihr Verhalten gegen Terpentinöl und A., die entstandenen Niederschläge auf ihr Verhalten beim Trocknen geprüft. *Fa.*

D. Holde. Die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände [2]). — Vf. tritt für größere Einheitlichkeit in der Benennung und Klassifizierung der obigen Körper ein. *Teere* sind dunkelbraune bis tief schwarze, bei Zimmertemperatur dickflüssige bis salbenartig feste organische Stoffe, D. 0,85 bis 1,2, in Bzl. ganz oder bis auf Spuren l., entstanden bei der trockenen Dest. fester oder flüssiger Bitumina. Bei mäßiger Erhitzung werden sie leichtflüssiger. Unterabteilungen: Rohteer, Naturteer, teerartiger Rückstand. *Peche* sind bei Zimmerwärme zähe bis ganz harte (muscheliger, glänzender Bruch), nicht fettige oder ölige, dunkelbraun bis schwarz gefärbte Destillationsrückstände. Sie erweichen schon bei schwacher Erwärmung und werden noch unterhalb 100° ganz flüssig. In Bzl. sind sie vollständig oder nahezu vollständig l. Die *Asphalte* sind bedeutend härter als die Peche, in der Regel zeigen sie eine schwarze Farbe und einen glänzenden, glasigen Bruch. Beim Zerkleinern geben sie ein braunes Pulver. Sie erweichen über 100° und werden erst weit über 100° flüssig. In Bzl. sind sie völlig oder zum größten Teil l. D. $>$ 1. *Kokes* heißt der letzte aschenreichste und ganz verkohlte Rückstand der Dest. Die (zollamtliche) Untersuchung beschränkt sich in der Regel auf die Bestimmung der Dichte und der Zähigkeit (nach Engler). Vf. hat (gemeinsam mit J. Marcusson) Versuche darüber angestellt, wie die Untersuchung eventuell zu erweitern wäre. Diese noch nicht abgeschlossenen Versuche ergaben bis jetzt folgendes: Weiche und mittelweiche *Peche* der Fettdest. lassen sich durch den beim Erhitzen entstehenden Acroleïngeruch, sowie durch ihren Gehalt an Fettsäuren und Estern von den Pechen der Erdöl- und Braunkohlenteerdest. unterscheiden. Bei harten Fettpechen ist diese Unterscheidung nicht sicher. Die Bestimmung der Zähigkeit ist zeitraubend und leidet an verschiedenen Fehlerquellen. Sie wird wahrscheinlich durch die sehr einfache Destillationsprobe mit anschließender Prüfung der Destillate (auf ihren Gehalt an Säuren, an O, auf die Löslichkeit in A., Essigsäureanhydrid usw.) vorteilhaft ersetzt werden. *Fa.*

D. Holde und J. Marcusson. Quantitative Reaktionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlenteerpeche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation [3]). — 20 g des fein gepulverten Pechs werden, eventuell am Rückflußkühler, mit 80 ccm Ä. extrahiert, die

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 8—10; Ref. Chem. Centr. 71, I, 442. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 2—8; Ref. Chem. Centr. 71, I, 440—442. — [3]) Ber. 33, 3171—3175; vgl. das vorangehende Referat.

äth. Lsg. mit absolutem oder 96%igem A. gefällt, das Filtrat eingedampft und im Rückstand Säure- und Verseifungszahl bestimmt (Indicator Alkaliblau). Fünf harte *Fettpeche* lieferten Säurezahlen von 0,2 bis 4,0, Verseifungszahlen von 2,2 bis 8,3, ihre A.-Ä.-Extrakte, in denen sich die Ester angereichert haben, Säurezahlen von 1,9 bis 23,5, Verseifungszahlen von 18,2 bis 28,3. Dagegen ergaben vier *Erdölrückstände* Säurezahlen von 0,1 bis 1,2, Verseifungszahlen von 4,3 bis 6,5. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal liefert die Dest. über freier Flamme oder mit überhitztem Wasserdampf (300°). Das erste Viertel des Destillats ließ bei *Erdöl-* und *Braunkohlenteerpech* als höchste Säurezahl 0,4, bei *Fett-* und *Wollpechen* wesentlich höhere Werte, bis zu 34,8, finden. Zu erwähnen ist noch, daß alle Fettpeche geringe Mengen Cu-Seifen enthielten, die Erdölpeche nicht, sowie, daß die aus den Fettpechen abgeschiedenen Fettsäuren in P. Ä. teilweise unl. waren. *Fa.*

D. Holde und J. Marcusson. Die Unterscheidung und chemische Natur von dunklen pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren [1]). — Der wesentliche Inhalt der Abhandlung wurde auch anderweitig veröffentlicht [2]). *Fa.*

S. Brussow. Versuch der Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung der Olefine [3]). — Die Einw. von alkoh. KOH auf die Jodalkyle der Grenzkohlenwasserstoffe ist eine der gebräuchlichsten Rkk. zur Darst. der Olefine. Vf. untersuchte, auf Vorschlag des Professors Menschutkin, die Bildungsgeschwindigkeit der Olefine, hauptsächlich den Einfluß der Struktur der C-Kette auf dieselbe. Die Rk. verläuft bekanntlich nach zwei Richtungen: 1. Bildung von Olefin unter HJ-Abspaltung, also $C_nH_{2n+1}J + KOH = KJ + C_nH_{2n} + H_2O$ und 2. Ersatz des Halogens durch Oxyalkyl unter Ätherbildung, also $2\,C_nH_{2n+1}J + 2\,KOH = H_2O + 2\,KJ + (C_nH_{2n+1})_2O$. Um den Verlauf dieser Rkk. quantitativ verfolgen zu können, wurden nur solche Jodalkyle verwendet, welche flüchtige Olefine liefern, die also aufgefangen und gemessen werden konnten. Der gebildete Äther wurde so bestimmt, daß die Menge des für die ganze Rk. verbrauchten KOH titriert wurde, von der die Menge KOH, welche zur Olefinbildung notwendig war, abgezogen wurde. Die Rk. wurde bei der Temperatur des siedenden Bzls., d. h. bei etwa 80°, studiert. Es wurde die Zeit abgelesen, welche notwendig war, um je 20 ccm Olefingas abzuscheiden, so daß die Geschwindigkeitskonstante = 20 ccm/t, wo t die Sekundenzahl ist. Aus Versuchen der Verseifung von Jodäthyl, $CH_3 . CH_2 . J$, Jodpropyl, $CH_3CH_2 . CH_2 . J$, Isopropyljodid, $(CH_3)_2CHJ$, Butyljodid, $CH_3(CH_2)_3 . J$, Isobutyljodid, $(CH_3)_2CH . CH_2 . J$, sekundärem Butyljodid, $CH_3CH_2 . CH(CH_3) . J$, und tertiärem Butyljodid, $(CH_3)_3CJ$, ergab es sich, daß die geringste Menge Olefin aus den Jodalkylen mit normaler Kette entsteht; Jodäthyl gibt nur $^1/_6$ der theoretisch möglichen Äthylenmenge, Propyl- und Butyljodid nur $^1/_3$ des Propylens und Butylens; die Verlängerung der Kette hat hier eine Erhöhung der Olefinmenge zur Folge, scheint aber dabei stehen zu bleiben. Natürlich ist in diesen Fällen die entstehende Äthermenge am größten. Das tertiäre Butyl-

[1]) Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**, 147—156; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1135—1136. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 7—28.

jodid gibt $^1/_6$ Olefin und $^5/_6$ Äther, während die übrigen Jodalkyle, von denen eines ein primäres ist und zwei sekundäre sind, fast gar keinen Äther, sondern fast nur Olefin liefern. In dieser Rk. unterscheiden sich also die Alkohole nicht so sehr durch die primäre, sekundäre oder tertiäre Lage des Halogenatoms in ihren Jodalkylen, sondern die Resultate der Rk. sind durch die Anzahl der Seitenketten und der mehr oder weniger geringen Entfernung der Seitenkette vom Halogenatom bedingt. Die geringste Geschwindigkeit der HJ-Abspaltung zeigt das Jodalkyl mit normaler Kette. Tritt eine Seitenkette ein, wie z. B. beim Isobutyljodid, so verdreifacht sich die Geschwindigkeit. Tritt die Seitenkette an dasselbe C-Atom, an dem das Halogen sitzt, so wird sie fünfmal so groß und verachtfacht sich, wenn zwei Seitenketten an das Atom treten. Die maximale Geschwindigkeit des Isobutyljodids, also eines primären Jodalkyls, ist derjenigen des Isopropyljodids, also eines sekundären Jodhydrins, gleich, mithin ist auch hier die Geschwindigkeit nicht ausschließlich durch die primäre oder sekundäre Natur des Alkohols bedingt. Was den Einfluß des Halogens anbetrifft, so ist die Verwendung der Bromide zur Darst. der Olefine weniger gut als die der Jodide, die Chloride sind dazu ganz untauglich, denn bei ihnen überwiegt ganz die Bildung des Äthers, so daß zur Darst. der Äther die Chloride genommen werden müssen. Das stimmt auch mit den Bildungswärmen dieser Verbb. überein; die Chloride haben die größten, die Jodide die geringsten Wärmemengen. — Der Gang der Rk. wird nicht wesentlich verändert, wenn man statt Äthylalkohol Methylalkohol als Lösungsmittel oder KOH statt NaOH verwendet. Nur die maximalen Geschwindigkeiten werden geändert, sonst bleiben oben die Zahlenreihen vollständig parallel. *Lw.*

S. Brushoff. Über die Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren [1]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist unter ähnlichem Titel an anderem Orte [2]) besprochen. *Tr.*

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Reduktion des Äthylens in Gegenwart verschiedener reduzierter Metalle [3]). — Bei der Reduktion des C_2H_4 (+ H_2) zu C_2H_6 läßt sich das Ni [4]) auch durch andere, frisch red. Metalle ersetzen. Während aber das Ni schon in der Kälte und beliebig lange wirkt, bleibt das *Kobalt* in der Kälte nur kurze Zeit wirksam, beim Erwärmen wird es wieder wirksam, doch läßt die Wirkung in dem Maße nach, als das Metall C aufnimmt. Das *Kupfer* wirkt noch weniger und erst über 180°, es ändert sich aber nicht und kann daher lange verwendet werden. Das *Eisen* wirkt auch über 180° nur schwach, und seine Wirksamkeit nimmt allmählich noch mehr ab. *Fa.*

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Reduktion des Acetylens und des Äthylens in Gegenwart von fein verteiltem Platin [5]). — Daß *Acetylen* und H sich rasch, *Äthylen* und H langsam vereinigen, wenn man *Platinmohr* in das Gasgemisch bringt, hat schon P. de Wilde [6]) gezeigt. Die Vff. haben die Versuche in der Art wiederholt, daß sie das

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 129—148. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 7—28; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. **130**, 1761—1764. — [4]) Vgl. Sabatier und Senderens, JB. f. 1897, S. 1088, und Compt. rend. **130**, 1559, 1628, und diesen JB., S. 292. — [5]) Compt. rend. **131**, 40—42. — [6]) JB. f. 1866, S. 508; Ber. **7**, 352; JB. f. 1874, S. 319.

Gasgemisch über Pt-Mohr (aus $PtCl_4$ und Zn) leiteten. Sie fanden die Resultate de Wildes bestätigt: C_2H_2 und H verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erwärmung des Pt-Mohrs. Wenn genügend H vorhanden ist, entsteht ausschließlich *Äthan*, C_2H_6, anderenfalls ein Gemisch von Äthan und *Äthylen*, C_2H_4. Auch wenn C_2H_2 im Überschuß vorhanden ist, bildet sich C_2H_6 neben C_2H_4. Höhere Nebenprodd. entstehen nicht. Arbeitet man aber bei Temperaturen über 180°, so bilden sich, auch in Ggw. von überschüssigem H, höhere Acetylen- bzw. Äthylenderivate, welche sich an den kälteren Stellen des Rohrs zum Teil verdichten. Überhaupt wirkt Pt-Mohr bei 180° ähnlich wie frisch red. Ni bei gewöhnlicher Temperatur [1]): je mehr C_2H_2 vorhanden ist, desto beträchtlicher ist dessen kohlige Zers. unter Feuererscheinung und Bildung aromatischer Carbide. Leitet man ein Gemisch von C_2H_4 und H über Pt-Mohr, so findet bei gewöhnlicher Temperatur für kurze Zeit, bei 100 bis 120° andauernd, wenn auch langsam, Reduktion statt. Platinschwamm ist unterhalb 180° überhaupt unwirksam, oberhalb dieser Temperatur wirkt er ähnlich wie Platinmohr. *Fa.*

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt, Eisen, auf Acetylen und Äthylen [2]). — Die Einw. auf *Acetylen* ist bei den oben erwähnten Metallen viel schwächer als bei Ni, sie beschränkt sich auf die kohlige Zers. unter Feuererscheinung, gefolgt von der mehr oder weniger vollständigen Reduktion eines Teils des C_2H_2. Diese Red. wird durch Pt-Mohr (bei 150°) und Co (bei 200°) leicht, durch Fe (bei 200°) langsamer bewirkt. Beim Pt und Co entsteht nur wenig, beim Fe beträchtlich mehr *Benzol* und Homologe. — *Äthylen*, das durch frisch red. Ni oberhalb 300° sich rasch zers., wird durch Pt-Mohr und red. Cu sogar bei 400° gar nicht angegriffen. Fein verteiltes Co (erhalten durch Reduktion mittels H, im H erkaltet, frei von Ni) bewirkt, aber erst oberhalb 300°, eine langsame Zers. unter Bildung von C_2H_4, CH_4, H und C, welch letzterer sich auf dem Co niederschlägt. C_2H_2 entsteht auch nicht spurenweise. Fe verhält sich ähnlich wie Co, es wirkt aber noch wesentlich langsamer und erst oberhalb 350°. *Fa.*

K. A. Hofmann und Julius Sand. Über das Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine [3]). — Hg-Salze können den an C gebundenen H nicht direkt ersetzen, sondern sich nur an vorhandene oder vorübergehend entstehende Doppelbindungen anlagern, worauf sekundär Austritt von Säure oder W. erfolgt. Z. B. entsteht aus $HgCl_2$ und C_2H_4 zunächst $Cl.Hg.CH_2.CH_2.Cl$, sekundär $Cl.Hg.CH:CH_2$. Meist tritt aber Hydrolyse ein. Ist diese vollständig, so erhält man die *Äthanolsalze*, z. B. $Cl.Hg.CH_2.CH_2Cl + H_2O = HCl + Cl.Hg.CH_2.CH_2.OH$. Bei teilweiser Hydrolyse kann das Äthanolsalz mit dem primären Anlagerungsprod. einen substituierten Äther liefern, z. B. $Cl.Hg.CH_2.CH_2.OH + Cl.CH_2.CH_2.HgCl = HCl + Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.HgCl$. Alle diese Salze sind mannigfacher Umsetzungen fähig und bilden beständige Sulfide, dagegen werden sie durch starke

[1]) Vgl. Sabatier und Senderens, JB. f. 1897, S. 1088, und Compt. rend. 128, 1173; JB. f. 1899, S. 852. — [2]) Compt. rend. 131, 267—270; vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Ber. 33, 1340—1353; vgl. K. A. Hofmann, Ber. 31, 2212, 2783; JB. f. 1898, S. 1538 und 1540.

Säuren, besonders HCl, zers. Beim Einleiten von C_2H_4 in eine nicht ganz gesättigte, wäss. Lsg. von $HgCl_2$ entsteht zunächst eine *Verb.* $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$ in dünnen, glänzenden, doppeltbrechenden Lamellen, erst nach einigen Stunden *Äthanolmercurichlorid-Quecksilberchlorid*, $CH_2OH.CH_2.Hg.Cl + HgCl_2$, Platten, l. in viel W., Ausbeute schlecht. *Äthanolmercurichlorid*, $CH_2OH.CH_2.Hg.Cl$, wird am besten dargestellt, indem man C_2H_4 in eine wäss., mit KOH bis zum bleibenden Niederschlag versetzte Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ einleitet, die frei werdende HCl von Zeit zu Zeit durch Zusatz von KOH abstumpft und schließlich KCl (auf 1 Atom Hg 1 Atom Cl) zufügt, Smp. 155°. *Äthanolmercuribromid*, $CH_2OH.CH_2.HgBr$, analog dargestellt (Fällung mit KBr), Smp. 158°. Beim Einleiten von NH_3 in seine absolut alkoh. Lsg. entsteht ein *Salz*, $C_2H_4(OH).Hg.Br, NH_3$, kristallinisches Pulver, Smp. 150°. Ferner läßt sich das Bromid in alkoh. Lsg. durch Br und KOH oxydieren zu *Monobromquecksilberessigsäure*, $COOH.CH_2.Hg.Br$, weißer, kristallinischer Niederschlag. Durch Fällung der absolut-alkoh. *Lsg. des Bromids* mit C_2H_5ONa entsteht die *Verb.* $\overline{CH_2.CH_2.Hg.O}$, weißes Pulver, ll. in kaltem W. mit alkalischer Rk. Setzt man zu der alkalischen, mit C_2H_4 gesättigten Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ eine mol. Menge KJ und leitet CO_2 ein, so entsteht *Äthenquecksilberjodid*, $CH_2:CH.Hg.J$, silberglänzende Blättchen, ll. in heißem A., wl. in kaltem W., Smp. 147°. Wird durch Kochen mit HgO und KOH übergeführt in *Dimercuressigsäure*, $(HO.Hg)(Hg)C.COOH$, weiß, unl. in Alkalien. *Äthenquecksilbernitrat*, $CH_2:CH.Hg.NO_3$, aus dem Äthanolbromid (s. oben) und $AgNO_3$, weiße, dünne, doppelt brechende Blättchen, ll. in W. *Äthanolquecksilbersulfid*, $(CH_2OH.CH_2.Hg)_2S$, aus dem Äthanolchlorid und KSH, weiß, kristallinisch. Gibt beim Kochen mit W. *Äthanolquecksilbersulfhydrat*, $CH_2OH.CH_2.Hg.SH$, Kristallflitter. Aus einer möglichst neutralen, konz. Lsg. von $HgSO_4$ entsteht beim Einleiten von C_2H_4 eine *Verb.* $C_6Hg_4S_2O_8O_4H_{10}$, analog dem oben erwähnten Chlorid $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$. Beiden liegt dieselbe Base zugrunde, deren Konstitution aber noch nicht aufgeklärt ist. *Äthylätherquecksilbersalze* (s. oben) entstehen, wenn C_2H_4 in eine schwach saure Lsg. von $HgSO_4$ eingeleitet, dann das betreffende Halogenalkali zugesetzt und CO_2 eingeleitet wird. *Ätherquecksilberchlorid*, $Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Cl$, weißer, körnig kristallinischer Niederschlag, sehr wl. in W., A., Ä., Smp. etwa 190°. *Ätherquecksilberbromid*, $C_4Hg_2Br_2OH_8$, feines, weißes Kristallpulver. *Ätherquecksilbercarbonat*, $CO_3(Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg)$, fällt aus der alkalischen Lsg. des komplizierten Sulfats (s. oben) beim Einleiten von CO_2 aus. Ein *polymeres Jodid*, $(C_2H_3HgJ)_n$, entsteht aus der alkalischen Lsg. des Äthylenmercurisulfatniederschlags auf Zusatz von KJ (ohne CO_2), sowie durch Sättigen saurer $Hg(NO_3)_2$-Lsgg. mit C_2H_4 und Zufügen von Alkali und KJ. Feine Kristallflitter, Smp. 161°. Das analoge *Sulfid*, $(C_2H_3Hg)_2S$, entsteht aus $HgSO_4$, C_2H_4, KSH als weißer Niederschlag, unl. in KOH, wird durch Kochen mit W. nicht verändert. *Fa.*

Julius Sand und K. A. Hofmann. Einwirkung von Propylen und Butylen auf Mercurisalze [1]). — *Propylen* gibt nur Propanolsalze,

---

[1]) Ber. 33, 1353—1358; vgl. das vorangehende Referat.

X . Hg . C_3H_6 . OH, in denen die OH-Gruppe wahrscheinlich am mittleren, das Hg an einem endständigen C-Atom sitzt. *Isobutylen*[1]) gibt Salze der Formel $(CH_3)_2C(OH).CH_2.Hg.X$, ferner ein wasserfreies Jodid und ein kompliziertes Chlorid. Alle diese Verbb. zerfallen wie diejenigen des Äthylens unter dem Einfluß 20%iger HCl quantitativ in das betreffende Olefin und Mercurisalz. *Propanolquecksilberjodid*, $C_3H_6(OH)HgJ$, aus $Hg(NO_3)_2$, C_3H_6 (aus n-Propylalkohol und P_2O_5) und KJ, Kristallpulver, ll. in A. und Ä., wl. in W., Smp. 68°. *Propanolquecksilberbromid*, $C_3H_6(OH)HgBr$, Smp. 76°. *Propanolquecksilberchlorid*, $C_3H_6(OH)HgCl$, Prismen, Smp. etwa 53°, leichter l. als das Jodid und Bromid. — *Butanolquecksilberbromid*, $C_4H_8(OH).HgBr$, aus Bzl. kleine glänzende Prismen, Smp. 66°. Die absolut äth. Lsg. gibt beim Einleiten von NH_3 ein *Salz* $C_4H_8(OH)HgBr.NH_3$ als dicken, weißen Niederschlag. *Butanolquecksilberchlorid*, $C_4H_8(OH)HgCl$, Smp. 52°. Das analog dargestellte *Jodid* ist ein Butenmercurisalz, C_4H_7HgJ, farblose Prismen. Aus möglichst neutraler $HgSO_4$-Lsg. und C_4H_8 entsteht ein *Chlorid* der Zus. $C_4Hg_4Cl_4(OH)_6 + H_2O$ als gelbes Pulver. *Fa.*

Einar Biilmann. Über die Einwirkung von Allylalkohol und Äthylen auf Mercurisalze[2]). — Die vom Vf. erhaltenen Resultate weichen von denjenigen von Hofmann und Sand[3]) teilweise ab. Eine saure Lsg. von $HgSO_4$ gibt mit Allylalkohol unter Wärmeentw. *Allyloxydmercurisulfat*, $(C_3H_5O.Hg)_2SO_4 + 4H_4O$, weiße Kristallmasse, ll. in warmem, weniger in kaltem W. Die wäss. Lsg. reagiert sauer und verträgt längeres Kochen ohne Zers. Auch durch verd. H_2SO_4 wird das Salz nicht zers. Löst sich in NH_3 klar auf; aus dieser Lsg. fällt A. *Allyloxydmercuriamminsulfat*, $(C_3H_5O.Hg)_2(NH_3)_2SO_4$, weißes, aus Tafeln oder Säulen bestehendes Pulver, in W. klar l.; die Lsg. spaltet auf Zusatz von KBr und beim Kochen NH_3 ab. Eine saure Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ gibt mit überschüssigem Allylalkohol[4]) in der Kälte *Allyloxydmercurinitrat*, $C_3H_5.O.Hg.NO_3 + H_2O$, weiße Kristalle, welche zum Unterschied von dem Salz von Hofmann und Sand in W. ll. sind. *Allyloxydmercuriamminnitrat*, $C_3H_5O.Hg(NH_3).NO_3$, feine weiße Kriställchen, ll. in W. mit alkalischer Rk. *Allyloxydmercuriacetat*, $2C_3H_5O.Hg.C_2H_3O_2 + H_2O$, kleine, sternförmige Kristalle, geht beim Umkristallisieren aus heißem W. in das wasserfreie Salz über: mikroskopische kantige Säulen. Die Lsgg. von obigem Salze liefern beim Fällen mit KBr *Allyloxydmercuribromid*, $C_3H_5O.Hg.Br$, weißes kristallinisches Pulver. Eine Lsg. der den obigen Salzen zugrunde liegenden *freien Base* entsteht z. B. beim Schütteln von gefälltem HgO mit Allylalkohol und W. Die *Mercurosalze* liefern mit Allylalkohol Hg und dieselben Verbb. wie die Mercurisalze. — *Äthanolmercurisulfat*, $[CH_2OH.CH_2.Hg]_2SO_4$, aus $HgSO_4$ und Äthylen, weiß, kristallinisch, wl. in kaltem, leichter in warmem W. und verd. H_2SO_4, ll. in NH_3 und Alkalilaugen. Alkalische Lsgg. können unzers. gekocht werden. *Äthanolmercuribromid*, $CH_2OH.CH_2.Hg.Br$, aus $HgSO_4$, C_2H_4, NH_3, $C_2H_4O_2$, KBr, weißer Niederschlag.

---

[1]) Aus Isobutylalkohol und H_2SO_4, enthielt etwas Pseudobutylen. — [2]) Ber. 33, 1641—1655. — [3]) Daselbst, S. 1358; vgl. auch die vorangehenden Referate. — [4]) Hofmann und Sand haben das Hg-Salz im Überschuß angewendet.

Das *Äthylätherquecksilberbromid* von Hofmann und Sand[1]) ist wahrscheinlich mit vorstehendem Bromid identisch und das komplizierte *Chlorid* $C_8Hg_4Cl_4O_4H_{10}$ [1]) dürfte ein Gemisch sein. Bei Einw. von C_2H_4 auf $HgSO_4$-Lsg. erhielt Vf. nur Äthanolsalze, bei Einw. von Allylalkohol auf überschüssiges $HgSO_4$ stets *Allyloxydverbb.* (s. oben) und keine *Allenverbb.*, wie Hofmann und Sand[2]). Vielleicht sind diese Allenverbb. unreine Allyloxydverbb. Die Konstitution von letzteren ist wahrscheinlich $\overline{CH_2 . CH(HgX) . CH_2 . O}$. Für die Abwesenheit einer Doppelbindung spricht die Indifferenz gegen Br, für die Abwesenheit eines asymmetrischen C-Atoms die Tatsache, daß durch Weinsäure keinerlei Spaltung zu bewirken ist. *Fa.*

K. A. Hofmann und Julius Sand. Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen[3]). — Gegenüber Biilmann[4]) halten die Vf. ihre früheren Angaben[5]) unter eingehender Begründung aufrecht. Die Äthanol- und Äthersalze lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. leicht voneinander trennen. *Äthanolquecksilberbromid*, $CH_2(OH) . CH_2 . Hg . Br$, Smp. 158°: 1 Tl. erfordert bei 22° 20,48 Tle., bei 80° 3,33 Tle. absoluten A. zur Lsg. *Ätherquecksilberbromid*, $Br . Hg . CH_2 . CH_2 . O . CH_2 . CH_2 . Hg . Br$, Smp. über 200°: 1 Tl. erfordert bei 24° 6595 Tle. absoluten A. zur Lsg. und wird durch verd. HCl und Essigsäure viel langsamer angegriffen als das Äthanolsalz. Auch durch ihr Verhalten gegen KJ, K_2S und CO_2 unterscheiden sich die Äthanol- und Äthersalze. Biilmann hat die von den Vff. gegebenen Vorschriften nicht genau eingehalten, keine C-Bestimmungen in seinen Salzen ausgeführt und die Temperaturverhältnisse nicht berücksichtigt. Die Allenverbb. sind ihm entgangen, weil er mit konz. Lsgg. und ohne Abkühlung arbeitete. Sie sind sogar beständiger als die Allyloxydverbb. Eine neue Klasse von Verbb. sind die *Propylenglycolquecksilbersalze*, $X . Hg . C_3H_7O_2$. Zur Darst. von *Propylenglycolquecksilberjodid* löst man gelbes HgO in 20%iger HNO_3 und setzt abwechslungsweise verd. KOH bis zum bleibenden Niederschlag und Allylalkohol bis zur Wiederauflösung zu, unter zeitweiliger Abkühlung auf 10°. Zu der alkalischen Lsg. fügt man alsdann KJ (auf 1 Hg 1 J) und leitet CO_2 ein. Weiche, zarte Kristallplättchen, Smp. etwa 80°. *Propylenglycolquecksilberbromid*, $Br . Hg . C_3H_7O_2$, analog dargestellt, weiße Kristalle, Smp. 84 bis 86°, Zers. bei 110°, ll. in W., A., Aceton. Durch HCl wird es rasch zers. Die alkalische Lsg. gibt, zum Unterschied von Allyloxydquecksilberbromid, $Br . Hg . C_3H_5O$, mit KJ, KCN, H_2S keine Fällung. Die Formeln der Allen- nnd Allyloxydverbb. sind wahrscheinlich zu verdoppeln. *Fa.*

G. Gustavson. Über die Beschleunigungen bei der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen[6]). — Vf. fand schon früher[7]), daß bei der Rk. zwischen Br und Trimethylen neben Trimethylenbromid sich auch Propylenbromid bildet. Jetzt teilt der Vf. mit, daß die Rk. sehr beschleunigt wird, wenn man dem Br 3 bis 4 Proz. HBr-Säure von der

---

[1]) Vgl. das vorletzte Referat. — [2]) Vgl. vorangehende Referate. — [3]) Ber. **33**, 2692—2700. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) St. Pétersb. Acad. Bull. **13**, V, 435—456. — [7]) Daselbst **1899**, Februar; JB. f. 1899, S. 843.

Zus. $HBr + 5H_2O$ hinzusetzt. HBr-Säure von geringerer Konz. wirkt viel schwächer, ebenso wird die Absorption verlangsamt, wenn man wasserfreien HBr nimmt. Vf. nimmt an, daß sich dabei Verbb. bilden, wie HBr_3, HBr_5 usw., welche analog dem $AlBr_3$ wirken. Durch einige Versuche bekräftigt er diese Hypothese. HCl und NaCl beschleunigen ebenfalls die Rk., aber viel schwächer, NaBr und $BaBr_2$ lieferten aber höhere Werte als die Chloride. Zur Trennung der Rk.-Prodd. bei der Einw. von Br auf Trimethylen wurden drei Methoden verwendet: 1. Fraktionierte Dest.; 2. Durchleiten der aus den Bromiden regenerierten Kohlenwasserstoffe durch eine Lsg. von Br in 5 bis 6 Voll. gesättigter NaBr-Lsg., in welcher Trimethylen nicht absorbiert, Propylen aber verschluckt wird; 3. Einw. des angefeuchteten festen $KMnO_4$ auf ein Gemisch von Propylen und Trimethylen. Durch dieses Reagens wird Trimethylen nicht angegriffen, wohl aber Propylen. Durch alle diese Versuche wurde nachgewiesen, daß Trimethylen, welches kein Propylen enthält, bei der Einw. von Br im Dunkeln unter anderen Prodd. doch Propylenbromid liefert. Dabei bildet sich auch etwas Propylbromid, das aus HBr und Trimethylen entsteht. Aus dem Propylbromid kann nach Ansicht des Vfs. durch weitere Einw. von Br eventuell Propylenbromid entstehen. — Sehr energisch erfolgt die Einw. von Br auf Trimethylen bei Ggw. von $AlBr_3$, so daß auf 0° gekühlt werden muß. Dabei entsteht sehr schnell Propylenbromid. Es bleibt noch unaufgeklärt, ob das $AlBr_3$ noch vor der Einw. von Br das Trimethylen in Propylen verwandelt oder ob das später, nach der Bildung des Trimethylenbromids, geschieht. $FeCl_3$ wirkt ähnlich wie das $AlBr_3$; J und $ZnCl_2$ aber wirken viel schwächer. Normal, d. h. unter fast ausschließlicher Bildung von Trimethylenbromid, verläuft die Rk. zwischen Br und Trimethylen nur im Sonnenlicht, sonst bildet sich aber immer mehr oder weniger Propylenbromid, das nicht infolge einer Verunreinigung des Trimethylens, sondern aus ihm selbst entsteht. — Der Schluß der Arbeit ist der Polemik gegen A. A. Wolkow und P. N. Menschutkin gewidmet, welche [1]) behaupten, daß bei dieser Rk. Propyl- und Propylenbromid nicht aus Trimethylen, sondern aus dem ihm beigemengten Propylen und Propan entstehen. Vf. zeigt aber, daß in seinem Trimethylen diese Gase nicht enthalten waren und daß das Propan sich Br gegenüber außerordentlich indifferent verhält, und formuliert am Ende der Arbeit seine Thesen, wonach: 1. Propylen aus reinem Trimethylenbromid bei der Einw. von Zn-Staub und A. nicht gebildet wird, 2. bei der Rk. zwischen Br und Trimethylen neben Trimethylenbromid auch andere Prodd. gebildet werden, unter denen sich auch Propylenbromid befindet. *Lw.*

G. Gustavson. Einfluß der Bromwasserstoffsäure auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen [2]). — Leitet man trockenes *Trimethylen* durch trockenes Br, so findet nur eine unvollständige Absorption des Gases statt. Fügt man aber dem Br eine geringe Menge, z. B. auf 12 g 0,35 ccm, $(HBr + 5H_2O)$ zu, so wird das Gas unter starker Erwärmung vollkommen absorbiert. Allerdings läßt die Rk. bald nach, obgleich die Menge der HBr sich nicht vermindert. Die

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 118. — [2]) Compt. rend. 131, 273—274.

Beschleunigung der Rk. beruht auf der Entstehung von Verbb. der HBr mit Br und auf der darauffolgenden Dissoziation dieser Verbb. Schüttelt man 12 g Br mit 0,3 ccm (HBr + 5 H_2O), so bilden sich zwei Schichten, deren untere aus fast reinem Br (0,1 Proz. HBr) besteht, während die obere eine gesättigte Lsg. von Br in HBr (4,95 Proz. HBr) darstellt, welche, wie Versuche ergaben, Trimethylen energisch zurückhält. In den ersten Stadien der Rk. wird das aus den HBr-Verbb. abgespaltene Br aus der unteren Schicht ersetzt; in dem Maße, als sich die gebildeten Bromide in dieser Schicht ansammeln, wird jener Ersatz erschwert, damit die Menge der HBr-Verbb. vermindert und die Rk. verlangsamt. Ganz ähnlich wie die HBr bei der Bromierung wirkt wahrscheinlich $AlBr_3$ bei der Chlorierung gewisser organischer Verbb. — Bei der Einw. von Br auf Trimethylen bestehen immer etwa 10 Proz. des Rk.-Prod. aus *Propylenbromid.* Diese Menge scheint durch den Zusatz von HBr nicht geändert zu werden. Setzt man aber anstatt HBr etwas $AlBr_3$ hinzu, so entstehen bis zu 50 Proz. Propylenbromid. Umgekehrt entsteht fast gar keins, wenn die Bromierung im direkten Sonnenlicht ausgeführt wird. *Fa.*

G. Gustavson. Über die Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen[1]). — Eine größere Anzahl von Versuchen über das obige Thema wird eingehend beschrieben. Zur Trennung der Rk.-Prodd. wurde in erster Linie die Dest. benutzt. Die Hauptmenge ging stets bei 140 bis 167° über, die niedriger siedenden Portionen (*Propylbromid*) bei 70 bis 72°. Was über 167° übergeht, sind Prodd. der sekundären Einw. von Br auf *Trimethylenbromid* und *Propylenbromid.* Die beiden letzteren lassen sich durch weiteres Fraktionieren der Fraktion 140 bis 167° nicht vollständig trennen. Es wurden daher außer der Dest. angewendet: Durchleiten des aus den Bromiden dargestellten Trimethylens und Propylens durch eine Lsg. von Br in 5 bis 6 Voll. gesättigter NaBr-Lsg., sowie Einw. von festem, mit W. angefeuchtetem $KMnO_4$ auf das Gemisch von Trimethyläthylen und Propylen (ersteres wird nicht angegriffen). In weitaus den meisten Fällen ist das Hauptprod. der Rk., das Trimethylenbromid, mit Propylbromid und ansehnlichen Mengen von Propylenbromid gemengt. Die beiden letzteren entstehen aber nicht aus *Propan*, wie Menschutkin und Wolkoff[2]) behaupten, sondern durch Sprengung des Trimethylens. Diese Sprengung wird nicht nur durch Br, sondern auch durch die bei der Rk. entstehende HBr hervorgerufen. Es entsteht zunächst Propyl-, aus diesem Propylenbromid. Propan verhält sich gegen Br sehr indifferent und ist außerdem in dem vom Vf. verwendeten Trimethylen gar nicht vorhanden. Die Bromierung des Trimethylens wird durch die Ggw. von HBr sehr begünstigt. Am vorteilhaftesten wirken 0,3 ccm (HBr + 5 H_2O) auf 12 g Br. Wahrscheinlich bilden sich Additionsverbb. HBr_3, HBr_5 usw., welche das Br allmählich abgeben. Ähnlich wie HBr, aber schwächer, wirken HCl, sowie NaBr, $BaBr_2$. Dagegen wirkt $AlBr_3$ (1 Proz. des Br) wiederum sehr intensiv, ebenso $FeCl_3$, während die Wirkung von J und $ZnCl_2$ wesentlich schwächer ist. Auch das Sonnen-

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 273—295; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 118; vgl. diesen JB., S. 569.

licht wirkt sehr günstig, auch insofern, als in diesem Falle Propylbromid und Propylenbromid nicht nachgewiesen werden konnten. *Fa.*

Johannes Wislicenus. Über die geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene, ihre Bromderivate und *β*-gebromten Monocarbonsäuren[1]. — Otto Hölz[2] hatte für das centrisch-symmetrische *Bromdimethyläthylen* (aus Pseudobutylendibromür und alkohol. KOH),

$$\begin{matrix} CH_3.C.H \\ \| \\ Br.C.CH_3 \end{matrix}$$

, den Sdp. 90 bis 91°, für das *plansymmetrische Bromdimethyläthylen* (*Bromwasserstoffcrotonylen*, aus Crotonylen und HBr),

$$\begin{matrix} CH_3.C.H \\ \| \\ CH_3.C.Br \end{matrix}$$

, den Sdp. 83 bis 84° und für das *Crotonylen*, $CH_3.C{:}C.CH_3$, den Sdp. 18° angegeben. Die letztere Angabe muß auf einem Schreibfehler beruhen, denn ein von Hölz stammendes Muster ging vollständig zwischen 26 und 28° über. Dagegen stehen die beiden ersteren Angaben mit verschiedenen neueren Arbeiten im Widerspruch, aus welchem Grunde die Hölzsche Arbeit einer Revision unterzogen wurde[3]. *Fa.*

H. P. Talbot und M. Henze. Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglinsäure und Angelikasäure[4]. — Bei der Einw. von HBr auf *Tiglin-* und *Angelikasäure* wurden die Resultate von Pagenstecher[5], bei Einw. von HJ diejenigen von Ernst Schmidt[6] im allgemeinen bestätigt gefunden. Im letzteren Falle ergab das Arbeiten in Chlf.-Lsg. wesentlich bessere Resultate: Ausbeute an Rohprod. bei der Tiglinsäure 95, bei der Angelikasäure 96 Proz. Aus P.Ä. kristallisiert die *Hydrojodtiglinsäure* in farblosen, blättrigen Kristallen vom Smp. 86,5 bis 87°, die *Hydrojodangelikasäure* in Prismen vom Smp. 58,5 bis 60,5°. Aus den Mutterlaugen der letzteren läßt sich eine geringe Menge Hydrojodtiglinsäure isolieren. Bei 20,5° lösen 100 Tle. P.Ä. 2,9 Tle. Hydrojodtiglinsäure, 16,8 Tle. Hydrojodangelikasäure, 100 Tle. Wasser 0,65 Tle. Hydrojodtiglinsäure, 1,55 Tle. Hydrojodangelikasäure. Die bei der Zers. mit Na_2CO_3 erhaltenen Pseudobutylene wurden direkt in Br geleitet. Das so erhaltene *Butylendibromür* aus Hydrojodtiglinsäure (Ausbeute 84 Proz.) zeigte $Sdp._{747}$ 155,5 bis 156,5°, $Sdp._{70}$ 83 bis 84°, dasjenige aus Hydrojodangelikasäure (Ausbeute 42,5 Proz.) den $Sdp._{70}$ 84 bis 85°. Die aus den Butylendibromüren und alkoh. KOH erhaltenen *Monobrompseudobutylene* sind im frischen Zustande angenehm riechende, farblose Öle, welche sich aber beim Stehen unter Entw. von HBr-Nebeln färben und einen unangenehmen Geruch annehmen, Sdp. 89 bis 94 bzw. 83 bis 86°. Das höher siedende wird durch C_2H_5ONa viel weniger angegriffen als das niedriger siedende. Bei späteren Versuchen (Henze) wurden die Pseudobutylene (s. oben) nicht direkt in Br geleitet, sondern in gekühlten Vorlagen kondensiert. Ihre Dest. gelang nur im Freien bei einer Winterkälte von — 5 bis — 6° gut, sie zeigten in diesem Falle die konstanten Sdpp. + 1 bis + 1,5° bzw. + 2 bis 2,7°. Das *Dibromür* aus Hydrojodtiglinsäure zeigte den

---

[1]) Ann. Chem. **313**, 207—209. — [2]) Dissertation, Leipzig 1889; Ann. Chem. **250**, 240; JB. f. 1889, S. 704 ff. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 570. — [4]) Ann. Chem. **313**, 228—242; vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Ann. Chem. **195**, 108; JB. f. 1879, S. 639. — [6]) Ann. Chem. **208**, 254; JB. f. 1881, S. 721.

Sdp.$_{766}$ 158°, dasjenige aus Hydrojodangelikasäure den Sdp.$_{766}$ 161°. Die entsprechenden *Monobromüre* sieden bei 93,5 bzw. 85 bis 86°; das letztere wird durch C_2H_5ONa wiederum wesentlich rascher angegriffen, es ist somit als *plansymmetrisches*, das aus der Hydrojodtiglinsäure stammende Brombutylen vom Sdp. 93,5°, dagegen als *centrisch-symmetrisches Monobromdimethyläthylen* anzusprechen. *Fa.*

G. Gustavson. Über die Reaktion zwischen Dimethyltrimethylen und Brom [1]). — Vf. zeigte gemeinsam mit O. Popper [2]), daß Dimethyltrimethylen, $(CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$, sehr energisch mit Br reagiert und daß das dabei entstehende Bromid bei der Reduktion mit Zn-Staub und A. nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern *Trimethyläthylen* liefert. Sie nahmen dann an, daß die Struktur des Bromids $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ sei, da nach der Ansicht von Ipatjew [3]) ein derartig konstituiertes Bromid bei der Einw. von Zn-Staub und A. Trimethyläthylen liefert. Nun hat jetzt Ipatjew seine Arbeit wiederholt und gefunden, daß dieses Bromid bei der Behandlung mit Zn-Staub und A. nicht Trimethyläthylen, sondern Isopropyläthylen liefert. Vf. wiederholte daher seine Versuche und fand, daß die Hauptfraktion des Bromids bei 170 bis 175° siedet und bei der Bearbeitung mit Zn-Staub und A. einen Kohlenwasserstoff (Sdp. 34 bis 36°) gab. Die Struktur des *Bromids* ist also $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$. Seine Entstehung ist so zu erklären, daß zuerst der Trimethylenring durch HBr aufgespalten wird nach der Rk.: $(CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + HBr = (CH_3)_2CBr.CH_2.CH_3$. Aus dieser Verb. entsteht dann durch Einw. von Br das Dibromid nach der Rk: $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_3 + Br_2 = HBr + (CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$. Diese Annahmen wurden durch Versuche direkt bewiesen. Durch Reduktion dieses Trimethyläthylenbromids mit Zn-Staub und A. entstand ein Kohlenwasserstoff, der mit HJ das Jodid $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$, Sdp. 125 bis 126°, gab. — Schließlich beschreibt der Vf. noch die Darst. des Dimethyltrimethylens aus Pentamethylenglycol, welche er vorgenommen hat, um die Vermutung von Kanonnikow [4]) zu widerlegen, daß dem vom Vf. dargestellten Dimethyltrimethylen eine, eine Doppelbindung enthaltende Beimengung beigemischt ist. Er weist nach, daß seine Verb. vollkommen frei von Beimengungen ist. *Lw.*

G. Gustavson. Über die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen [5]). — Vf. hat früher, gemeinsam mit O. Popper [6]), durch Bromieren von *Dimethyl-1,1-trimethylen* ein *Bromid* erhalten, welches bei der Reduktion mit Zn-Staub und A. nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern Trimethyläthylen liefert. Dem obigen Bromid war die Formel $C(CH_3)_2Br.CH_2.CH_2Br$ beigelegt worden. Nunmehr wurde gefunden, daß es als *Trimethyläthylenbromid*, $C(CH_3)_2Br.CHBr.CH_3$, anzusprechen ist. Bei der Einw. von Br auf Dimethyl-1,1-trimethylen

[1]) St. Pétersb. Acad. Bull. 3, V, 457—460. — [2]) J. pr. Chem. [2] 58, 458; JB. f. 1898, S. 858. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 292; JB. f. 1897, S. 1089. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 573; JB. f. 1898, S. 118. — [5]) J. pr. Chem. [2] 62, 270—272. — [6]) Daselbst 58, 458; JB. f. 1898, S. 858.

entsteht zunächst HBr, welche sich an den Kohlenwasserstoff anlagert unter Bildung des *Bromids* $C(CH_3)_2Br.CH_2.CH_3$, Sdp. 108 bis 109°. Auf letzteres wirkt dann Br substituierend unter Bildung von Trimethyläthylenbromid. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch das Experiment bestätigt gefunden. *Fa.*

Sydney Young und Emily C. Fortey. Notiz über die Refraktion und die magnetische Rotation des Hexamethylens, Chlorhexamethylens und Dichlorhexamethylens[1]). — Ein schon früher[2]) untersuchtes Muster von *Hexamethylen* aus galizischem Erdöl erwies sich in der Folge als noch nicht ganz rein. Durch Ausfrieren ließ es sich weiter reinigen und zeigte schließlich den konstanten Smp. + 4,7°, $D._4^{15}$ 0,78224. Die oben erwähnten physikalischen Konstanten des Hexamethylens, sowie seines *Mono-* und *Dichlorderivats* ($D._4^{15}$ = 0,97923 bzw. 1,16668) wurden von W. H. Perkin bestimmt. *Fa.*

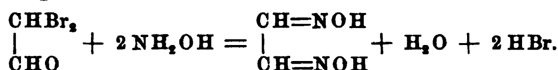
A. Baschieri. Über das Verhalten des Acteylens gegen einige Oxydationsmittel[3]). — Bei Einw. von $KMnO_4$ und CrO_3 auf C_2H_2 erhielt Vf. dieselben Resultate wie Berthelot[4]), mit der Ausnahme, daß er niemals Essigsäure unter den Oxydationsprodd. nachweisen konnte. Die Einw. von HNO_3 ergibt hauptsächlich CO_2 und *Nitroform*[5]), $CH(NO_2)_3$, in geringerer Menge ein Gemisch von Säuren, welches aus Bzl. in hellgelben *Nadeln* vom Smp. 145 bis 150° kristallisiert und beim Kochen mit Bzl. unter Entw. von HCN teilweise zers. wird, sowie *zwei neutrale Körper*. Der eine bildet ein hellgelbes, aromatisch riechendes, in W. unl. Öl, $Sdp._{15}$ 92°, der andere Nadeln vom Smp. 120° (Erweichen bei 116°) und der Zus. $C_6H_4N_4O_3$, l. in W., A., Ä., Konstitution bis jetzt unbekannt. *Fa.*

N. Wittorf. Untersuchung der Reaktion der Addition der unterchlorigen und unterbromigen Säure an das Acetylen und monosubstituierte Acetylene[6]). — Vf. untersuchte die Rk. der Anlagerung von HClO und HBrO an Acetylen und, um den Einfluß des Radikals festzustellen, folgende seiner Homologen: Allylen, Trimethylallylen und Phenylacetylen. Die allgemeinen Resultate der Arbeit sind folgende: 1. Die Rk. der Addition dieser Säuren an die oben erwähnten Verbb. erfolgt nach der Gleichung $R{-}C{\equiv}CH + 2\,HClO$ oder $2\,HBrO = R.CO.CHCl_2$ oder $RCO.CHBr_2$, d. h. es geht das OH der HClO und HBrO an das am wenigsten hydrogenisierte C-Atom; 2. der Substituent ändert den Verlauf der Rk. nicht; 3. das Dichlorpinakolin von Fittig[7]) und das ihm entsprechende Dibrompinakolin sind unsymmetrische α-Halogenketone. *Experimenteller Teil. Anlagerung von HBrO an Acetylen.* Die verwendete HBrO war 3 bis 4%ig (stärkere durfte nicht benutzt werden). Das Hauptprod. der Rk. war *Dibromacetaldehyd*, und zwar teilweise als dessen *Dihydrat*, $C_2H_2Br_2O.2\,H_2O$, Smp. 40 bis 60°, Sdp. 97 bis 98,5°, und als reiner Dibromacetaldehyd, $C_2H_2Br_2O$, Sdp. 139°. Dies

---

[1]) Chem. Soc. J. **77**, 372—374. — [2]) Vgl. Young, Chem. Soc. J. **73**, 932; **75**, 873; JB. f. 1898, S. 1563; f. 1899, S. 1483. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 391—393. — [4]) Ber. **3**, 142; JB. f. 1870, S. 414. — [5]) Vgl. Hantzsch, Ber. **32**, 628; JB. f. 1899, S. 869. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 88—117. — [7]) Ann. Chem. **114**, 60; JB. f. 1869, S. 320.

wurde durch Überführung in das *Glyoxim* (Einw. von $NH_2OH.HCl$ und Na_2CO_3) nachgewiesen, nach der Rk.

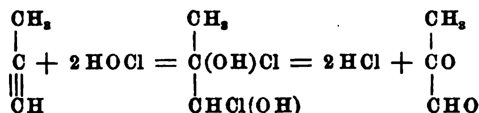


$$\begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2\,NH_2OH = \begin{matrix} CH{=}NOH \\ | \\ CH{=}NOH \end{matrix} + H_2O + 2\,HBr.$$

Smp. des erhaltenen Oxims 177,5 bis 178°, während O. Meyer für das Glyoxim 178° fand. Neben dem Aldehyd bildet sich noch durch Oxydation desselben Dibromessigsäure, die in Form ihres Ag-Salzes nachgewiesen wurde, und eine geringe Menge eines komplizierten Bromidgemisches. — Bei der Anlagerung von HBrO an *Allylen* wurde neben einem schwer zu bestimmenden Bromidgemisch als Hauptprod. das *as-Dibromaceton*, $CH_3COCHBr_2$, erhalten, das in Form einer $NaHSO_3$-Verb. getrennt und dann mit H_2SO_4 zers. wurde. Bei der Einw. von NH_2OH geht es in *Methylglyoxim* über, nach der Rk. $CH_3.CO.CHBr_2 + 2\,NH_2OH = H_2O + 2\,HBr + CH_3.C(NOH).CH(NOH)$, Smp. 153 bis 153,5°, während das Methylglyoxim bekanntlich bei 153° schm. — Bei der Anlagerung von HBrO an *Trimethylallylen*, welches man aus Pinakolin nach der Vorschrift von Faworsky[1]) erhält, wurde als Hauptprod. eine Verb., Smp. 74 bis 75°, nach dem Sublimieren 75 bis 75,5°, erhalten, welche sich mit dem *α-Dibrompinakolin*, $(CH_3)_3CO.CHBr_2$, identisch erwies. Daß Dibrompinakolin ein α-Dihalogenketon ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß es, in alkoh. Lsg. mit einem pulverisierten Gemisch von $NH_2OH.HCl$ und K_2CO_3 8 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, ein Dioxim, Smp. 101 bis 102°, gibt nach der Rk. $(CH_3)_3CO.CHBr_2 + 2\,NH_2OH = (CH_3)_3CNOH{-}CHNOH + H_2O + 2\,HBr$. Durch Erwärmen mit 10%iger K_2CO_3-Lsg. während 6 Stunden geht das α-Dibrompinakolin in Trimethyläthylidenmilchsäure über. Neben ihm bildet sich noch bei der Anlagerung von HBrO an Trimethylallylen ein Öl, das wahrscheinlich ein Gemisch ist. — Die Anlagerung von HBrO an *Phenylacetylen* verläuft leicht, es ist aber sehr schwer, die erhaltenen Prodd. zu isolieren, da das erhaltene Öl auch bei 13 mm nicht siedet und es durch Ausfrieren auch bei sehr niedrigen Temperaturen nicht gelang, Kristalle zu erlangen. Das Phenylacetylen wurde aus Äthylbenzol erhalten, das durch Bromierung in Bromstyrol übergeführt und mit alkoh. KOH behandelt wurde. Sdp. des reinen Phenylacetylens 139 bis 141°. Dennoch gelang es durch Darst. des Dioxims, $C_8H_8N_2O_2$, Smp. 165 bis 165,5°, beim Erwärmen des erhaltenen Öles mit $NH_2OH.HCl$ auf dem Wasserbade während 48 Stdn. auf 75 bis 80° nachzuweisen, daß sich als Hauptprod. *Dibromacetophenon* gebildet hat. Das Dioxim entstand nach der Rk. $C_6H_5.CO.CHBr_2 + 2\,NH_2OH = C_6H_5CNOH{-}CHNOH + H_2O + 2\,HBr$. Das wurde ferner durch die Bildung des *Isoindileucins*, Smp. 191,5 bis 193°, aus dem Öl bewiesen, das sich auch bei der Einw. von starkem wäss. NH_3 auf Dibromacetophenon bildet. — Die Addition von HClO an *Acetylen* verläuft nur bei 75 bis 80°. Dabei muß sehr vorsichtig gearbeitet werden, um die Gefahr der Explosion zu vermeiden. Als Hauptprod. bildet sich *Dichloraldehyd*, der sich zum Teil zu Dichloressigsäure oxydiert. — Bei der Einw. von HClO auf *Allylen* wurde als Hauptprod. eine Fraktion

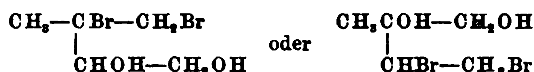
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 426; JB. f. 1887, S. 704.

vom Sdp. 115 bis 121° erhalten, die aus unsymmetrischem Dichloraceton, $CH_3COCHCl_2$, besteht. Es ist noch durch eine geringe Menge Methylglyoxal verunreinigt, das sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Das Dichloraceton wurde noch durch Überführung in Methylglyoxim durch NH_2OH nach der Gleichung nachgewiesen: $CH_3CO.CHCl_2 + 2NH_2OH = H_2O + 2HCl + CH_3CNOH.CHNOH$. — Bei der Addition von HClO an *Trimethylallylen* entsteht ein Öl, dessen Hauptfraktion bei 176 bis 179° sd. und im Kältegemisch zu Kristallen vom Smp. 51° erstarrt. Sie sind vollkommen mit dem Dichlorpinakolin von Fittig identisch, das, wie der Vf. nachweist, als *α-Dichlorpinakolin* anzusprechen ist. Das wurde durch Überführung des Dichlorpinakolins in ein Dioxim, $C_6H_{12}N_2O_2$, Smp. 101 bis 102°, bewiesen. Durch 10%ige K_2CO_3-Lsg. geht das Dichlorpinakolin in Trimethyläthylidenmilchsäure über. Neben dem Pinakolin bildet sich noch ein Öl, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. — Bei der Anlagerung von HClO an *Phenylacetylen* entsteht als Hauptprod. das Dichloracetophenon, $C_6H_5COCHCl_2$, $Sdp._{15}$ 133 bis 135°, Smp. 20 bis 21,5°. Mit $NH_2OH.HCl$ und K_2CO_3 gibt dieses Prod. bei 14stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade bei 60° *Phenylglyoxim*, $C_8H_8N_2O_2$, Smp. 166,5 bis 168°. *Lw.*

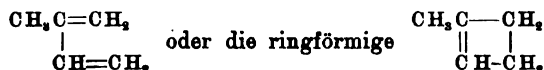
Wladimir Mokijewsky. Über das Isopren (zweite Mitteilung[1]). — Vf. wiederholte den in seiner ersten Mitteilung[2]) beschriebenen Versuch, durch Einw. von Zn-Staub auf das Dibromglycol vom Smp. 126,5°, dem die Struktur



zugeschrieben werden muß, den Kohlenwasserstoff

CH₂—C——CH₂
‖ |
CH—CH₂

zu erhalten. Der erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte den Sdp. 33 bis 34° und lieferte ein Dibromid, $Sdp._{15}$ 96 bis 100°, d. h. zeigte alle Eigenschaften des *Isoprens*. Nun hätte, wenn keine Isomerisation stattgefunden hätte, am Ende der Rk. sich nicht das unveränderte Ausgangsprod., das Isopren, bilden können. Mithin ist aus dieser Rk. nicht zu erkennen, ob dem Isopren die offene Struktur



zukommt. Um diese Frage zu entscheiden, untersuchte Vf. die Anlagerung eines Mol. HBr an das Isopren und Dimethylallen auf Grund folgender Überlegung: Bei der Addition von HBr an das Isopren (nach

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 207—216. — [2]) Daselbst 30, 898 und 903; JB. f. 1898, S. 913.

der ringförmigen Formel) könnte entweder a) $\begin{matrix} CH_3CBr-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ oder b) $(CH_3)_2C=CH.CH_2Br$ entstehen. Bei der offenen Formel könnte man c) $(CH_3)_2CBr-CH=CH_2$ oder d) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!>\!C.CH_2.CH_2Br$ erwarten. Bei der Anlagerung von HBr an das Dimethylallen, $(CH_3)_2C=C=CH_2$, hätten sich e) $(CH_3)_2CBr-CH=CH_2$ oder f) $(CH_3)_2C=CH.CH_2Br$ bilden können. Wie man sieht, sind die primären Bromide b) und f) identisch, ebenso die tertiären c) und e). Vf. ging nun daran, die erhaltenen Bromide zu vergleichen. Die essigsaure HBr-Lsg. wurde zum abgekühlten Isopren, Sdp. 33 bis 35°, hinzugesetzt und das *Monobromhydrat*, C_5H_9Br, $Sdp._{65-70}$ 65 bis 67°, $D._0^0$ 1,3075, $D._0^{20}$ 1,2819, erhalten. Das Dimethylallen wurde aus Bromamylen, Sdp. 117 bis 120°, durch Erhitzen mit alkoh. KOH im Autoklaven erhalten. Das aus ihm erhaltene *Monobromhydrat*, C_5H_9Br, $Sdp._{65-70}$ 66 bis 68°, $D._0^0$ 1,370, $D._0^{22}$ 1,2803, ist mit dem aus Isopren erhaltenen fast identisch. Um ihre vollkommene Identität mit den Bromiden nachzuweisen, ebenso um festzustellen, ob sie primär oder tertiär sind, wurden sie in Alkohole übergeführt. Aus beiden Bromiden wurde durch Verseifung mit K_2CO_3-Lsg. derselbe *Alkohol*, $C_5H_{10}O$, Sdp. 97 bis 99°, $D._0^0$ 0,8419, $D._0^{20}$ 0,8242, erhalten. Die Esterifizierungskonstante *K* wurde von Menschutkin für den Alkohol aus Isopren = 0,00025, für den aus Dimethylallen = 0,00024 gefunden. Diese niedrige Esterifizierungskonstante, der niedrige Siedepunkt des Alkohols, ebenso die leichte Verseifbarkeit des Bromids beweisen, daß der Alkohol ein tertiärer ist. Mithin ist seine Struktur $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3C(OH)-CH=CH_2 \end{matrix}$, folglich die Struktur des Bromids $(CH_3)_2CBr-CH=CH_2$, woraus also für das Isopren folgt, daß es nach der offenen Formel $\begin{matrix} CH_3-C=CH_2 \\ | \\ CH=CH_2 \end{matrix}$ konstituiert und daß es also als Methyldivinyl zu betrachten ist. *Lw.*

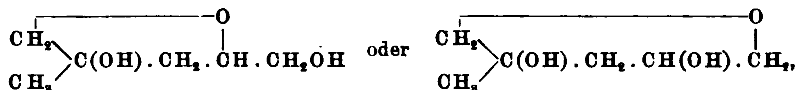
Eugen Ljubarsky. Über den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus Allyldimethylcarbinol[1]). — *Allyldimethylcarbinol* wurde in der Kälte mit trockenem HCl gesättigt, das Prod. nach 24 Stdn. mit Eiswasser gewaschen und alsdann tropfenweise in alkoh. KOH gegossen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich *unsymmetrisches Methylallyläthylen*, $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3):CH_2$, ist eine farblose, leicht bewegliche, nach Steinöl riechende Fl. mit schwacher violettblauer Fluorescenz, Sdp. 73 bis 76°, $D._0^{20}$ 0,71427, $D._{20}^{20}$ 0,71504, $D._4^{20}$ 0,71415. Die Mol.-Refraktion wurde, wahrscheinlich infolge der leichten Oxydierbarkeit, erheblich höher als der berechnete Wert gefunden. An der Luft verwandelt sich der Kohlenwasserstoff infolge O-Aufnahme in eine dicke, ölige, gelbe Fl. Bei Behandlung mit HOCl (aus HgO, H_2O und Cl) und nachher mit KOH liefert er eine zähe, fast farblose, gleichzeitig süß und bitterlich schmeckende Fl. mit der wahrscheinlichen Konstitution



$CH_2.CHOH.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2$. *Fa.*

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 567—577.

Eugen Ljubarsky. Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus Allyldimethylcarbinol [1]. — Dieser Kohlenwasserstoff ist schon längst von M. M. und A. M. Saytzew [2]) dargestellt, aber nicht genügend studiert worden. Vf. untersuchte ihn genauer, wobei er nicht nach der allgemeinen Methode den tertiären A. durch H_2O-Abspaltung vermittelst H_2SO_4 behandelte, weil bei diesem Verfahren ein Teil des entstandenen Kohlenwasserstoffs polymerisiert wird, sondern er spaltete aus dem Chlorid des Allyldimethylcarbinols HCl ab, indem er es tropfenweise zu einer Lsg. von alkohol. KOH hinzusetzte. Der Kohlenwasserstoff mußte mehrere Male mit Na bearbeitet werden, um der Zus. C_6H_{10} zu entsprechen. Sdp. (in einem CO_2-Strom) 73 bis 76°, farblose, leicht bewegliche Fl., naphtaähnlich riechend und schwach violettblau fluorescierend, $D._0^{20}$ 0,71427, $D._{20}^{20}$ 0,71504, $D._4^{20}$ 0,71415. Die experimentell gefundenen Zahlen für die Mol.-Refraktion sind bedeutend größer als die theoretisch berechneten, was Vf. durch die leichte Oxydierbarkeit der Verb. erklärt. Es kommen für den Kohlenwasserstoff zwei Formeln in Betracht: I. $(CH_3)_2C{=}CH.CH{=}CH_2$ und II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}{>}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Vf. hält die Formel II für richtig, weil er bei Anlagerung von HClO und Abspaltung von HCl aus dem entstandenen Additionsprod. durch $Ba(OH)_2$ ein (nicht ganz reines) *primäres Oxyd des Hexylerythrits*, $C_6H_{10}O(OH)_2$, erhielt, für welches nur die beiden Formeln möglich sind:



die sich aber beide von der Formel II herleiten. Er nennt den erhaltenen Kohlenwasserstoff daher *as-Methylallyläthylen*. *Lw.*

Ossian Aschan. Über Camphan [3]. — *Pinenhydrojodid*, nach der Vorschrift von Wagner und Brickner [4]) dargestellt, $Sdp._{26}$ 162 bis 164° [5]), läßt sich in Eisessiglsg. mit Zn-Staub und HJ red. zum *Camphan*, $C_{10}H_{18}$, aus Methylalkohol sehr charakteristische sechsseitige Blätter oder prismatische Kristalle, Smp. 153 bis 154°, Sdp. etwa 160°. Der Kohlenwasserstoff ist gegen $KMnO_4$ und Br beständig und optischinaktiv. *Fa.*

F. Krafft und G. Heizmann. Über Derivate des Tetradecylacetylens [6]) — Einw. von Br auf *Tetradecylacetylen* [7]), $C_{14}H_{29}.C:CH$, bei Lichtabschluß, zuerst in einer Kältemischung, dann bei 60° liefert das *Tetrabromid*, $C_{16}H_{30}Br_4$, nahezu farblose Fl., unter 15 mm Druck nicht destillierbar. *Cu-Verb.*, $C_{14}H_{29}.C:C.Cu.OH$, aus dem Kohlenwasserstoff und ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lsg. durch Schütteln in der Kälte, gelbgrüne Masse. *Hg-Salze*, $C_{14}H_{29}.C:C.Hg.Cl$, rein weiß; $C_{14}H_{29}.C:C.Hg_2NO_3$, weiß, rasch grau werdend. *Na-Salz*, $C_{14}H_{29}.C:C.Na$, gelblichweiß, bei 250° noch nicht schm., durch W. und A.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 140—149. — [2]) Daselbst **8**, 369; Ann. Chem. **185**, 157; JB. f. 1876, S. 351. — [3]) Ber. **33**, 1006—1010. — [4]) Ber. **32**, 2302; JB. f. 1899, S. 2035. — [5]) Wagner und Brickner geben für $Sdp._{15}$ 118 bis 119° an. — [6]) Ber. **33**, 3586—3590. — [7]) Daselbst **25**, 2245; JB. f. 1892, S. 985.

sofort zers. *Nitrotetradecylacetylen*, $C_{16}H_{29}.NO_2$, bei — 16° dargestellt, butterartig, gibt bei der Red. in Eisessig-Lsg. mit Zn-Staub *Amidotetradecylacetylen*, $C_{16}H_{29}.NH_2$, weiß, Smp. 41 bis 42°, Sdp.$_{15}$ etwa 195°. *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{31}N.HCl)_2PtCl_4$, gelber, flockiger Niederschlag. *Tetradecylacetylensulfosäure*, $C_{14}H_{29}.C:C.SO_3H$, Öl, Ba-Salz, $(C_{16}H_{29}SO_3)_2Ba$, weißer, flockiger Niederschlag. *Tetradecylacetylencarbonsäure (Tetradecylpropiolsäure)*, $C_{14}H_{29}.C:C.COOH$, erhalten durch Einw. von CO_2 auf das Na-Salz (s. oben), weiße, blättrig-kristallinische Masse, unl. in W., ll. in A. und Ä., Smp. 44 bis 45°, zerfällt bei der Dest. unter 15 mm Druck glatt in CO_2 und Tetradecylacetylen. *Ag-Salz*, $C_{17}H_{29}O_2Ag$, weiß, Smp. 67°, die Schmelze färbt sich rasch dunkel. *Ca-Salz, Ba-Salz*, mikrokristallinische, traubige Aggregate. *Tetradecylpropiolamid*, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH_2$, aus dem unbeständigen Chlorid und NH_3 in der Kälte, aus A., feine, flache Kristallblättchen, Smp. 76 bis 77°. *Benzoylderivat*, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH.CO.C_6H_5$, Smp. 114 bis 115°. *Tetradecylbenzoylacetylen*, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.C_6H_5$, aus dem Chlorid (s. oben) und Bzl. durch $AlCl_3$, gelblich weiße, wachsartige Masse, Sdp.$_{40}$ 145° (unkorr.). *Fa.*

Johannes Thiele. Über Ketonreaktionen bei dem Cyklopentadiën [1]). — Bei der Atomgruppierung $C:C.CH_2.C:C$ sind die H-Atome mindesten ebenso beweglich wie in den Ketonen. Dies zeigt das Verhalten des *Cyklopentadiëns* [2]), $\overline{CH_2.CH:CH.CH:CH}$. Mit Äthylnitrit und Na-Äthylat liefert es *Bis-Isonitrosocyklopentadiën*, $(C_5H_4:N.OH)_2$, weißes Pulver, wl. in kaltem W., fast unl. in Bzl. und P.Ä., ll. in A. und NaOH, Smp. 185 bis 186° (Zers.); wird durch längeres Kochen mit W. teilweise zers. *Benzoylderivat*, $(C_5H_4ON.COC_6H_5)_2$, weißes kristallinisches Pulver oder feine Nädelchen, Smp. 208 bis 209° (Zers.). *Nitrocyklopentadiën*, $C_5H_5NO_2$, aus dem Kohlenwasserstoff und Äthylnitrat + Na-Alkoholat, stechend riechende, sehr flüchtige, sauer reagierende, gelbe Nädelchen, welche sehr unbeständig sind und leicht verschmieren. *Na-Salz*, $C_5H_4NO_2Na$, feine rotbraune Blättchen, l. in W. und A. *Ag-Salz*, $C_5H_4NO_2Ag$, gelbe Flocken oder Blättchen, ähnlich dem PbJ_2, sehr wl. in W. Das Nitrocyklopentadiën kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lsg. tief violett und sogar in stark schwefelsaurer Lsg. tief orange. *Cyklopentadiënoxalester*, $C_5H_5.CO.COOC_2H_5$, sehr unbeständig. Das *Na-Salz* bildet tiefrote Nadeln, die an der Luft gelb werden. *Dimethylfulven*, $C_5H_4:C(CH_3)_2$ — als *Fulven* bezeichnet Vf. einen mit dem Bzl. isomeren Kohlenwasserstoff, $\overline{CH:CH.CH:CH.C}:CH_2$ — entsteht durch Kondensation von Cyklopentadiën und Aceton mittels Na-Alkoholat in einer Ausbeute von 70 bis 80 Proz. Leuchtend orange gefärbtes Öl von eigentümlichem Geruch, Sdp.$_{11}$ 46°, Sdp.$_{717}$ 153 bis 154° unter teilweiser Polymerisierung zu einem gelben Sirup, $D.^{17}_{4}$ 0,8858. Der Kohlenwasserstoff ist schon mit Ä.-Dämpfen merklich flüchtig und nimmt an der Luft rasch O auf unter Verharzung. *Methylphenylfulven*, $C_5H_4:C(CH_3)(C_6H_5)$, aus Cyklopentadiën

[1]) Ber. 33, 666—673. — [2]) Vgl. Krämer und Spilker, Ber. 29, 552; JB. f. 1896, S. 636.

und Acetophenon, Öl von der Farbe einer CrO_3-Lsg., eigentümlich riechend, leicht verharzend. *Diphenylfulven*, $C_5H_4:C(C_6H_5)_2$, aus Cyklopentadiën und Benzophenon, tiefrote Prismen oder Tafeln, Smp. 82°, schwacher Geruch nach Azobenzol, beständiger als die vorigen Kohlenwasserstoffe. Mit Diazobenzol und CH_3OK reagiert Cyklopentadiën unter Bildung eines schwarzen, kohlenähnlichen Niederschlages oder eines mit violetter Farbe in W. l. Körpers. *Fa.*

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Mouneyrat. Eine neue, allgemeine Methode zur Darstellung gechlorter, gebromter und chlorbromierter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe [1]). — Während in der Fettreihe als Halogenüberträger seither nur das J bekannt war, hat Vf. gefunden, daß auch das $AlCl_3$ für obigen Zweck hervorragend geeignet ist. *Chloral* gibt beim Erwärmen mit (vollkommen trockenem) $AlCl_3$ allein *Perchloräthylen*, Sdp. 120 bis 121°, und *Pentachloräthan*, Sdp. 159 bis 160°, gemäß folgenden Gleichungen: $3\,CCl_3.CHO + 2\,AlCl_3 = Al_2O_3 + 3\,CCl_3.CHCl_2$; $CCl_3.CHCl_2 + AlCl_3 = CCl_3.CCl_2.AlCl_2 + HCl$; $CCl_3.CCl_2.AlCl_2 = CCl_2:CCl_2 + AlCl_3$. Leitet man in das Rk.-Prod. von Chloral und $AlCl_3$ bei 100° einen trockenen Cl-Strom, so entsteht in guter Ausbeute *Hexachloräthan*, Smp. 187 bis 188°, gemäß der Gleichung: $3\,CCl_3.CHO + 2\,AlCl_3 + 6\,Cl = CCl_3.CCl_3 + Al_2O_3 + 3\,HCl$. Die Einw. von $AlCl_3$ auf Pentachloräthan (aus Chloral und PCl_5) gibt eine bequeme Methode zur Darst. von Perchloräthylen (Rk.-Gleichung s. o.). Für sich im Rohr auf 250° erhitzt, liefert das Pentachloräthan nur wenig Perchloräthylen, mit $AlCl_3$ und trockenem Cl liefert es Hexachloräthan. Die Bildung des letzteren aus Chloral (s. o.) geht demnach in drei Phasen vor sich: $3\,CCl_3.CHO + 2\,AlCl_3 = Al_2O_3 + 2\,CCl_3.CHCl_2$; $CCl_3.CHCl_2 = HCl + CCl_2:CCl_2$; $CCl_2:CCl_2 + Cl_2 = CCl_3:CCl_3$, und die Wirkung des $AlCl_3$ ist darauf zurückzuführen, daß es den chlorierten Kohlenwasserstoffen HCl entzieht und dadurch eine doppelte Äthylenbindung schafft. Bei Einw. von $AlCl_3$ und Br entsteht aus dem Pentachloräthan *symmetrisches Dibromtetrachloräthan*, $CCl_2Br.CCl_2Br$, orthorhombische, schwach nach Campher riechende Prismen, welche bei 195 bis 200° ihr Br abgeben und in Tetrachloräthylen übergehen. Umgekehrt läßt sich letzteres durch Stehenlassen mit Br im Sonnenlicht in Dibromtetrachloräthan überführen. *Äthylenchlorid*, $CH_2Cl.CH_2Cl$, gibt bei der Behandlung mit $AlCl_3$ *Acetylen*, $CH:CH$. Eine derartige Bildung einer dreifachen Bindung findet bei den höheren Homologen nicht mehr statt. Leitet man in das Rk.-Prod. von Äthylenchlorid und $AlCl_3$ bei Wasserbadtemperatur trockenes Cl, so entstehen *unsymmetrisches Tetrachloräthan*, $CH_2Cl.CCl_3$, Sdp. 130 bis 136°, und *Tetrachloracetylen*, $CHCl_2.CHCl_2$, Sdp. 145 bis 147°, $D.^{16}$ 1,599. Die Ausbeute an letzterem beträgt nie mehr als ein Viertel der Theorie. Es fiel auf, daß bei der Bildung des Tetrachloracetylens, als eines Additionsprod. von C_2H_2 und Cl_4, niemals Explosion eintrat, während sonst ein Gemisch von C_2H_2

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 20, 485—574.

und Cl regelmäßig explodiert. Eingehende Versuche zeigten, daß die Explosion der Ggw. von Luft zuzuschreiben ist, an welcher sich das zunächst entstehende Monochloracetylen von selbst entzündet. Bei vollständigem Luftabschluß verbinden sich C_2H_2 und Cl im zerstreuten Tageslicht ohne jede Explosion. Eine diesbezügliche Methode zur gefahrlosen Darst. des Tetrachloracetylens, einschließlich von zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln, wird eingehend beschrieben. Beim Einleiten von trockenem Cl in das auf 118 bis 120° erhitzte Rk.-Prod. von Tetrachloracetylen und $AlCl_3$ entsteht in einer Ausbeute von 80 bis 100 Proz. *Hexachloräthan*, Smp. 187 bis 188°. Die Bromierung des Tetrachloracetylens in Ggw. von $AlCl_3$ bei 105 bis 110° ergab *Tribromtrichloräthan*, $C_2Cl_3Br_3$, in Kristallen, welche an der Luft trüb werden, bei 200° anfangen, Br abzugeben und bei 335° sich vollkommen verflüchtigen. — *n-Propylchlorid*, $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, Sdp. 46 bis 47°, (aus Propylalkohol und HCl), liefert mit $AlCl_3$ allein neben HCl *Propylen*, $CH_3.CH:CH_2$, nachgewiesen als *Propylenbromid*, $CH_3.CHBr.CH_2Br$, Sdp. 142°, $D.^{16}$ 1,941; mit $AlCl_3$ und Cl bei 0° in einer Ausbeute von 70 bis 75 Proz. *Propylenchlorid*, $CH_3.CHCl.CH_2Cl$, Sdp. 96 bis 97°. Das $AlCl_3$ darf bei dieser Rk. nicht auf einmal, sondern muß allmählich in kleinen Portionen zugegeben werden. Führt man die Chlorierung bei 35 bis 40° weiter, so entsteht aus dem Propylenchlorid als Hauptprod. in einer Ausbeute von 50 bis 55 Proz. *Trichlorpropan-1,1,2*, $CH_3.CHCl.CHCl_2$, Sdp. 135 bis 137, $D.^{16}$ 1,353, in geringen Mengen *Trichlorpropan-1,2,2*, $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$, Sdp. 120 bis 125°, und *Trichlorhydrin*, $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$, Sdp. 158°, sowie *Tetra-* und *Pentachlorpropan*. Chloriert man das Trichlorpropan-1, 1, 2 (s. o.) in Ggw. von $AlCl_3$ bei 80 bis 85°, so entsteht als Hauptprod. *Tetrachlorpropan-1,1,2,3*, $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$, Sdp. 178 bis 182°, $D.^{16}$ 1,525, außerdem in beträchtlicher Menge ein *Pentachlorpropan*, $C_3H_3Cl_5$, Sdp. 194 bis 196°, $D.^{16}$ 1,614. Das oben beschriebene Tetrachlorpropan läßt sich auch durch Chlorieren des Trichlorhydrins (aus Glycerin) erhalten. — *Isobutylchlorid*, $CH(CH_3)_2.CH_2Cl$, Sdp. 68,5° (aus Isobutylalkohol und HCl) liefert mit $AlCl_3$ schon bei 8 bis 10° HCl und *Isobutylen*, $C(CH_3)_2:CH_2$ (Sdp. des Bromids 148 bis 149°, $D.^{16}$ 1,795), bei vorsichtiger Chlorierung in Ggw. von $AlCl_3$ bei Wasserbadtemperatur *Dichlorisobutan-1,2*, $C(CH_3)_2Cl.CH_2Cl$, Sdp. 108°, Ausbeute 25 bis 40 Proz., *Trichlorisobutan-1,1,2*, $C(CH_3)_2Cl.CHCl_2$, Sdp. 158 bis 162°, $D.^{16}$ 1,295, Ausbeute 40 bis 45 Proz., ferner in geringer Menge ein *Trichlorisobutan*, $C_4H_7Cl_3$, vom Sdp. 170 bis 175°, sowie Tetra- und Pentachlorisobutan. Durch Chlorieren des obigen Trichlorisobutans-1, 1, 2 wurden erhalten ein *Tetrachlorisobutan*, $C_4H_6Cl_4$, Sdp. 185 bis 190°, $D.^{16}$ 1,43, und ein *Pentachlorisobutan*, $C_4H_5Cl_5$, Sdp. 210 bis 215°, $D.^{16}$ 1,579, beide in einer Ausbeute von 45 Proz. — Durch Chlorieren des *Methyl-2-chlorbutans-4*, $CH(CH_3)_2.CH_2.CH_2Cl$ (aus dem inaktiven Amylalkohol des Handels und HCl), Sdp. 98 bis 99°, wurden folgende Derivate dargestellt: *Trichlorpentan*, $C_5H_9Cl_3$, nach Campher riechende Kristalle, Smp. 115 bis 116°, Sdp. 175 bis 178°. *Trichlorpentan*, $C_5H_9Cl_3$, flüssig, Sdp. 180 bis 185°, $D.^{16}$ 1,234. *Tetrachlorpentan*, $C_5H_8Cl_4$, Sdp. 174 bis 185°, $D.^{10}$ 1,427. *Pentachlorpentan*, $C_5H_7Cl_5$, Kristalle vom Smp. 76 bis 77°. Versuche, *Chloroform* in Ggw. von $AlCl_3$ durch Cl in CCl_4 überzuführen,

ergaben kein Resultat, was begreiflich ist, da ja die Wirkung des $AlCl_3$ in der Bildung einer Doppelbindung besteht (s. o.). — Ganz ähnlich dem $AlCl_3$ bei der Chlorierung wirkt das $AlBr_3$ (aus Al und Br) bei der Bromierung. Man verwendet zweckmäßig eine Lsg. von 1 Tl. $AlBr_3$ in 2 Tln. Br. Die Temperatur der Bromierung ist bei verschiedenen Reihen umgekehrt proportional der Länge der C-Kette, bei derselben Reihe ist sie um so höher, je mehr Br-Atome eingeführt werden sollen. *Bromäthyl*, $CH_3.CH_2Br$, mit $AlBr_3$ im Rohr erhitzt, liefert große Mengen *Äthylen*, mit Br + $AlBr_3$ bei 65 bis 70° in einer Ausbeute von 90 Proz. *Äthylenbromid*, $CH_2Br.CH_2Br$, Sdp. 131°, Smp. 9°. Letzteres gibt beim Erhitzen mit $AlBr_3$ auf 105 bis 110°, oder mit Br + $AlBr_3$ auf 90 bis 100° *Acetylen:* $CH_2Br.CH_2Br + 2\,AlBr_3 = AlBr_2.CHBr.CHBr.AlBr_2 + 2\,HBr$; $AlBr_2.CHBr.CHBr.AlBr_2 = 2\,AlBr_3 + 2\,CH:CH$. *Tetrabromacetylen*, $CHBr_2.CHBr_2$, erhalten durch Einleiten von C_2H_2 in Br, gibt, bei 105 bis 110° in Ggw. von $AlBr_3$ bromiert, *Hexabromäthan*, $CBr_3.CBr_3$, große, orthorhombische Kristalle, die sich gegen 205° unter Verlust von Br zers. — *n-Propylbromid*, $CH_3.CH_2.CHBr$, aus n-Propylalkohol und HBr, wurde bei 45 bis 55° bromiert und liefert in einer Ausbeute von 90 bis 95 Proz. *Propylenbromid*, $CH_3.CHBr.CH_2Br$, Sdp. 142°. Letzteres gibt, bei 60° weiter bromiert, hauptsächlich *1, 1, 2-Tribrompropan*, $CH_3.CHBr.CHBr_2$, $Sdp._{10}$ 100 bis 103°, $Sdp._{760}$ 200 bis 202° (Zers.), $D.^{16}$ 2,365, Ausbeute 65 bis 70 Proz. Gibt bei der Reduktion mit A. und Zn-Staub *Monobrompropylen*, $CH_3.CH:CHBr$, Sdp. 58 bis 59°. Daneben entsteht bei obiger Bromierung *Tribromhydrin*, $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$, Sdp. 218 bis 220° (Zers.), $Sdp._{30}$ 115 bis 120°, $D.^{16}$ 2,455, Ausbeute 7 bis 8 Proz., und etwas Tetrabrombropan (s. u.), dagegen gar kein Tribrompropan, $CH_3.CBr_2.CH_2Br$, weil, analog wie bei der Chlorierung, auch bei der Bromierung eines Dibromderivats das dritte Br-Atom an dasjenige C-Atom tritt, welches schon Br und am meisten H hat. *Tetrabrompropan-1, 1, 2, 3*, $CH_2Br.CHBr.CHBr_2$, $Sdp._{17}$ 138 bis 140°, $Sdp._{80}$ 179 bis 180°, $D.^{16}$ 2,738, wurde sowohl durch Bromieren des 1,1,2-Tribrompropans (s. o., Temperatur 60 bis 65°, Ausbeute 60 bis 65 Proz.) als auch des Tribromhydrins (aus Bromallyl und Br) erhalten, wodurch seine Konstitution sichergestellt ist. Bei der Bromierung eines Tribromderivats der allgemeinen Formel $R.CHBr.CHBr_2$ tritt somit das vierte Br-Atom an das noch halogenfreie C-Atom. Die Bromierung des obigen Tetrabrompropans lieferte ein *Pentabrompropan* mit der wahrscheinlichen Formel $CHBr_2.CHBr.CHBr_2$, $Sdp._{17}$ 165 bis 175°. — *Isobutylbromid*, $CH(CH_3)_2.CH_2Br$, Sdp. 90 bis 92°, bei 50 bis 55° bromiert, ergab als Hauptprod. *Methyl(2)tribrompropan (2, 1, 1)*, $CBr(CH_3)_2.CHBr_2$. $Sdp._{15}$ 110 bis 113°, $D.^{16}$ 2,188, Ausbeute 60 bis 65 Proz. Obige Konstitution ist dadurch erwiesen, daß das Tribromderivat bei der Verseifung ein Dibromisobuten, $C_4H_6Br_2$, vom Sdp. 155°, letzteres bei der Bromierung ein Tetrabromisobutan vom Smp. 205° liefert. Neben dem obigen Tribromisobutan entstehen in geringer Menge ein isomeres *Tribromisobutan*, $C_4H_7Br_3$, $Sdp._{26}$ 128 bis 135°, *Isobutylenbromid*, $C_4H_8Br_2$, sowie Tetrabromisobutan (s. u.). Dagegen schlugen alle Versuche, das *Methyl(2)dibrompropan (1, 2)*, $CBr(CH_3)_2.CH_2Br$, in größerer Menge zu erhalten, fehl. Wohl aber gelang seine Darst., als das $AlBr_3$ durch

$AlCl_3$ ersetzt wurde: Ausbeute etwa 50 Proz., $Sdp._{15}$ 70 bis 80°, Sdp. 148 bis 149° (Zers.). Das Tribromisobutan-1, 1, 2 (s. o.) gibt bei weiterer Bromierung in Ggw. von $AlCl_3$ bei 60° ein *Tetrabromisobutan*, $CBr(CH_3)(CH_2Br).CHBr_2$, $Sdp._{12}$ 159 bis 164°, $D.^{16}$ 2,557, Ausbeute 60 bis 65 Proz. Die Dämpfe der bromierten Isobutane greifen die Augen stark an. — Die Bromierung des *Isoamylbromids*, $CH(CH_3)_2.CH_2.CH_2Br$ (aus Isoamylalkohol, Sdp. 120°), lieferte ausschließlich *Pentabrompentan*, $C_5H_7Br_5$, in schönen, weißen Kristallen, Smp. 112°. — Zur Darst. von *Hexylbromid* wurde zunächst *Mannit* mit HJ und rotem P (unter Einleiten von CO_2) red. *Hexyljodid*, $C_6H_{13}J$, ist eine farblose Fl., Sdp. 166 bis 167°, $Sdp._{200}$ 120 bis 130°. Durch Erwärmen mit $CuBr_2$ und A. wurde es in Hexylbromid, $C_6H_{13}Br$, übergeführt, farblose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, wird an der Luft rot, Sdp. 141 bis 144°. Die Bromierung in Ggw. von $AlCl_3$, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluß bei 65 bis 70°, lieferte ein *Tetrabromhexan*, weiße Kristalle, Smp. 163 bis 165°, $Sdp._{10}$ 185 bis 200°. *Fa.*

Ch. Pouret. Bromierung durch Aluminiumbromid [1]). — Die von Gustavson [2]) angegebene Methode der Bromierung mittels $AlBr_3$ ist allgemeiner Anwendung fähig. Es wurden aus den korrespondierenden Cl-Derivaten gewonnen: *Bromoform*, $CHBr_3$, *Methylenbromid*, CH_2Br_2, Sdp. 98 bis 99°, *Methylbromid*, CH_3Br, *Äthylbromid*, C_2H_5Br, Sdp. 38 bis 39°, *Äthylenbromid*, $C_2H_4Br_2$, Sdp. 130 bis 131°, *Äthylidenbromid*, $CH_3.CHBr_2$, Sdp. 113°, *Acetylenbromid*, $C_2H_2Br_4$, $Sdp._{18}$ 120°, *Pentabromäthan*, $CHBr_5$, Smp. 51 bis 52°. Zwischenprodd., welche gleichzeitig Cl und Br enthalten, wurden nie gefunden. *Fa.*

Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Darstellung luftfreien Fluoroforms. [D. R.-P. Nr. 106513] [3]). — Das nach Patent Nr. 105916 [4]) dargestellte Fluoroform enthält noch beigemengte Luft, von welcher es nur durch Verflüssigung befreit werden kann. Dieser Übelstand wird vermieden durch Umsetzung des Jodoforms mit wäss. Fluorsilberlsg. unter W. als Sperrfl. *Oett.*

A. P. Saunders. Die Reaktion zwischen Chloroform und Kaliumhydroxyd [5]). — Für diese Rk. wird in Lehrbüchern die Gleichung: $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + 2H_2O + H.COOK$ angegeben. Vf. hat nun diese Rk. sehr eingehend untersucht. Er ließ alkoh. KOH auf alkoh. Chlf.-Lsg., nachdem sie in einem Ostwald-Thermostat gestanden, in gewissem Verhältnis einwirken und analysierte dann die Rk.-Prodd. Die Alkalinität wurde mit HCl, der Cl-Gehalt mit $AgNO_3$-Lsg. bestimmt. Zu berücksichtigen war bei diesen Versuchen die Unbeständigkeit des HCOOK, welches partiell in CO und KOH gespalten werden kann. Die Untersuchung lehrte, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Rk. zwischen Chlf. und KOH stufenweise vor sich geht und daß in jeder Phase nur 2 Mol. miteinander reagieren. *Tr.*

C. Kippenberger. Bemerkungen zur quantitativen Ermittelung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1191—1192. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **34**, 322; **36**, 556; JB. f. 1880, S. 471 u. 1881, S. 377. — [3]) Patentbl. **21**, 130. — [4]) Daselbst **20**, 959; vgl. JB. f. 1899, S. 856. — [5]) J. physical Chemistry **4**, 660—674.

Analyse [1]). — Zunächst wurde untersucht, ob die Einw. von wäss. KOH auf *Chloroform*, ($CHCl_3 + 3 KOH = 3 KCl + 2 H_2O + CO$), eine derartige ist, daß sie bei der Titration des *Chloralhydrats* in wäss. Lsg. beträchtliche Fehler veranlassen kann. Es ergab sich, daß dies unter normalen Verhältnissen nicht der Fall ist. Wenn es sich aber um sehr kleine Mengen Chloralhydrat handelt, so empfiehlt sich eine andere Art der Bestimmung, z. B. mit Fehlingscher Lsg. gemäß der Gleichung: $CHCl_3 + 2 CuO + 5 KOH = Cu_2O + K_2CO_3 + 3 KCl + 3 H_2O$. Die allgemeine Ansicht, daß sich hierbei intermediär ameisensaures Salz bilde, wurde durch Versuche widerlegt. Aus verschiedenen Gründen fallen indessen die Resultate immer etwas zu niedrig aus. Bei der Isolierung des Chloralhydrats aus organischem Untersuchungsmaterial (Leichenteilen) wird die breiige Masse vor der Dest. mit MgO neutralisiert. Versuche ergaben, daß die hierdurch veranlaßte Zers. des Chlf. (aus dem Chloralhydrat) unter normalen Verhältnissen zwar nicht groß, aber immerhin zu berücksichtigen ist, besonders, wenn die vorgefundene Menge Chloralhydrat sich der letalen Dosis nähert. Zum Schluß wird eine praktische Zusammenstellung des App. zur Bestimmung des Chloralhydrats empfohlen und durch Zeichnung verdeutlicht. Die Hauptmenge des Chlf. wird im Destillat als solches abgeschieden, der durch das MgO zersetzte Anteil wird aus der Menge des entwickelten CO ermittelt. Zur Absorption des letzteren erwies sich eine stets warm zu haltende *Palladiumchlorür*-Lsg. als am geeignetsten. Das ausgeschiedene Pd wird in einem Allihn-Röhrchen gesammelt, nach dem Auswaschen im H-Strom geglüht und im Luftstrom erkalten gelassen. Der App. ist auch für die *Kohlenoxydbestimmung im Blute Vergifteter* verwendbar. *Fa.*

P. Lefebvre. Einwirkung von Amylchlorid auf Calciumcarbid [2]). — Dampfförmiges *Amylchlorid* wurde über bis zur schwachen Rotglut erhitztes *Calciumcarbid* geleitet. Aus den flüssigen Rk.-Prodd. konnten isoliert werden: *Methyl-2-buten (α-Methyläthyläthylen)*, D.⁰ 0,673, Dampfd. 2,48, Sdp. 31 bis 32°. *Methyl-2-buten-2 (Trimethyläthylen)*, D.⁰ 0,679, Dampfd. 2,59, Sdp. 37 bis 39°. *Tertiäres Amylchlorid*, D.⁰ 0,880, Sdp. 84 bis 89°. *Sekundäres Amylchlorid*, D.⁰ 884, Sdp. 89 bis 94°. Die gasförmigen Rk.-Prodd. bestanden aus C_2H_2 (27,0 Proz.), C_2H_4 (10,8 Proz.), anderen Äthylenkohlenwasserstoffen (18,3 Proz.), H (43,9 Proz.). Die primäre Rk. ist jedenfalls: $CaC_2 + 2 C_5H_{11}Cl = C_2H_2 + 2 C_5H_{10} + CaCl_2$. *Fa.*

Iwan Kondakow. Über das anormale Verhalten der Polyhaloidverbindungen zu alkoholischer Kalilauge. II. Abhandlung [3]). — *Tetramethyläthylendichlorid*, $C(CH_3)_2Cl.C(CH_3)_2Cl$, wird am besten durch Sättigen von *Pinakon* mit gasförmiger HCl bei — 10° und mehrtägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Smp. 159°. Es wurde mit alkoh. KOH im Rohr 5 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt und das Rk.-Prod. der fraktionierenden Dest. unterworfen. Die erste Fraktion 69,5 bis 72° erwies sich als *Diisopropenyl (Dimethyl-2,3-butadiën-1,3)*, C_6H_{10}: D_{20}^{20} 0,7272, D_0^0 0,7450, n_D 1,437515, daraus Mol.-

[1]) Arch. Pharm. 238, 81—100. — [2]) Compt. rend. 130, 1036—1039. — [3]) J. pr. Chem. [2] 62, 166—188; vgl. J. pr. Chem. [2] 59, 293—301; JB. f. 1899, S. 860.

Refraktion 29,6512 (berechnet für C_6H_{12} 29,40, für C_6H_{10} 28,93). Die Bromierung bei 0° ergab ein *Tetrabromid*, $C_6H_{10}Br_4$, wl. in A. und Ä., ll. in CS_2 und in heißer Essigsäure, Smp. 137°. Dagegen lieferte die Bromierung in P.Ä.-Lsg. bei —17° ein *festes Dibromid*, $C_6H_{10}Br_2$, farblose oder schwach gelbliche Nadeln von stark ätzendem Geruch, Smp. 47°, sowie in geringer Menge ein *flüssiges Dibromid*. Beide gehen, bei 0° bromiert, in das oben erwähnte Tetrabromid über. Zur Kontrolle wurde Diisopropenyl direkt aus Pinakon dargestellt. Beim Erwärmen des letzteren mit 10 %iger H_2SO_4 entsteht es neben Pinakolin in reichlicher Menge. Sdp.$_{772}$ 69,5 bis 70°, $D._0^0$ 0,7446, $D._{20}^{20}$ 0,7273, n_D 1,437717, woraus Mol.-Refraktion 29,57. Auch das Verhalten gegen Br war dasselbe. *Tetramethyläthylen* (Sdp. 73 bis 74°; $D._0^0$ 0,7280; $D._{20}^{20}$ 0,712 ergab dieselbe Mol.-Refraktion wie Diisopropenyl (nämlich 29,40757, aus n_D 1,41283); es muß somit angenommen werden, daß in letzterem eine der Doppelbindungen in potentiellem Zustande vorhanden ist. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 150° wird das *Diisopropenyl* nicht, wie Vf. früher annahm, in Tetramethyläthylen umgewandelt, sondern nur teilweise zu einer nahezu weißen, elastischen, lederartigen Masse polymerisiert. Das *Dibromid* vom Smp. 47° (s. o.) lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Monobromaceton, ein *Dibromglycol*, $C_5H_{12}O_2Br_2$, schuppenförmige, glänzende Blättchen, Smp. 94°, sowie in geringer Menge ein zweites Dibromglycol vom Smp. 160°. Das erste gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (in wäss. Lsg.) ebenfalls Monobromaceton, daneben Methylbromid, sowie Ameisen- und Essigsäure. Die beiden letzteren Säuren entstehen auch bei der Oxydation des Dibromids, wahrscheinlich sekundär aus Monobromaceton. Außer Diisopropenyl entsteht bei der Einw. von alkoh. KOH auf Tetramethyläthylendichlorid (s. o.) ein Gemisch zweier ungesättigter *Äther*, Sdp. 136 bis 146°, dessen nähere Untersuchung noch aussteht. *Fa.*

A. A. Wolkow und B. N. Menschutkin. Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylenbromid[1]). — Der Inhalt der Arbeit läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen. 1. Ähnlich wie bei der Einw. von Zn-Staub und A. auf Tetra- und Pentamethylenbromid, bildet sich bei der Einw. dieser Substanzen auf Trimethylenbromid entgegen der Behauptung von Gustavson[2]) ein Gasgemisch, das aus Trimethylen, Propylen, Propan und wahrscheinlich einer geringen Menge H besteht. 2. Die Entstehung des Propylens ist dadurch bedingt, daß sich zuerst durch Einw. von dem im Zinkstaub enthaltenen ZnO Brompropyläther bildet, der dann mit Zn-Staub und A. Propylen liefert. 3. Das Propan ist das Resultat der Einw. des Zn-Staubes auf das entstandene Prod. der unvollständigen Reduktion des Trimethylenbromids, nämlich des Propylbromids. 4. Bei der Einw. von Br auf das sub 1. erwähnte Gasgemisch entstehen: aus Propan Propyl- oder Isopropylbromid, die bei weiterer Einw. von Br fast ganz in Propylenbromid übergehen, aus Propylen bildet sich Propylenbromid, aus Trimethylen Trimethylenbromid. 5. Die Geschwindigkeit der Rk von Br mit Propan, Propylen mit Trimethylen ist sehr verschieden. Daher kann man sehr schnell

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 118—139. — [2]) Daselbst 19, 494; JB. f. 1887, S. 699.

das Propylen aus dem Gasgemisch durch Br entfernen, es ist aber unmöglich das Trimethylen und Propan, welches mit Br noch schwieriger als Trimethylen reagiert, auf diese Weise voneinander zu trennen, sondern es entsteht ein Gemisch von Propylen- und Trimethylenbromid. Bei geringen Gasmengen kann das Propylenbromid leicht der Aufmerksamkeit des Beobachters entgehen. — Beim Ersatz des Äthyl- durch Methyl- oder Propylalkohol wurde gefunden, daß bei Verwendung dieser Alkohole in wasserfreier Form Zn-Staub mit Trimethylenbromid gar nicht reagiert, und nur Zusatz von 10 bis 12 Proz. W. ruft die Rk. hervor. Im dann entstandenen Gas ist Propylen nachgewiesen worden. — Vff. kommen also zum Schluß, daß bisher nicht nur kein einziger Beobachter reines Trimethylen in der Hand gehabt hat, sondern daß diese Verb. sich kaum erhalten läßt, denn Zn-Staub und A. liefern Trimethylen, Propylen und Propan, Zn-Staub und W. Trimethylen und Propan, durch Einw. von Na auf Trimethylenbromid entsteht ebenfalls Trimethylen und Propan. Wegen der großen Schwierigkeit, die erhaltenen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen, ist daher die Verwendung von Zn-Staub mit A. zur Darst. von Polymethylenkohlenwasserstoffen unbrauchbar. *Lw.*

Johannes Wislicenus und Paul Schmidt. Derivate des Pseudobutylendibromürs und Bromwasserstoffcrotonylens [1]). — Die Fraktion 157 bis 159° des beim Bromieren von *Pseudobutylen* (aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$) erhaltenen Prod. enthält nur eine geringe Menge (1,5 Proz.) eines Strukturisomeren, wahrscheinlich *Butylendibromür*, und besteht im übrigen aus den *symmetrischen Dimethyläthylendibromüren*, $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH geht sie zu etwa $^1/_3$ in das *plansymmetrische*, zu etwa $^2/_3$ in das *centrisch-symmetrische Bromdimethyläthylen* über. Demnach ist das aus Isobutylalkohol und schmelzendem $ZnCl_2$ entstehende Pseudobutylen nicht, wie Hölz [2]) angab, die plansymmetrische, sondern ein Gemisch von etwa $^1/_3$ der centrisch- und $^2/_3$ der plansymmetrischen Verb. Zur Darst. des *centrisch-symmetrischen Bromdimethyläthylens* darf das Pseudobutylendibromür nicht durch Dest. gereinigt werden. Man kocht es mit $1^1/_2$ Mol. alkoh. KOH, versetzt mit W. und destilliert die Gase C_4H_6 (aus Butylendibromür, s. o.) in stark abgekühlte alkoh. $AgNO_3$-Lsg. Das zurückbleibende Bromid zeigt im frischen Zustande einen angenehmen Geruch und siedet sicherlich nicht unterhalb 93 bis 94°. Durch wiederholte Dest., und bei Ggw. von etwas freier HBr schon bei gewöhnlicher Temperatur, geht es aber in die niedriger siedende, leichter spaltbare plansymmetrische Verb. über, und zwar im Lichte bedeutend schneller als im Dunkeln. Dabei verschwindet der angenehme Geruch. Die Gase C_4H_6 (s. o.) bestehen aus *Dimethylacetylen (Crotonylen)*, $CH_3.C:C.CH_3$, und wenig *Äthylacetylen*, $C_2H_5.C:CH$. Letzteres gibt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag, $C_2H_5:C.C.Ag_2NO_3$, aus dem es durch starke HCl wieder frei gemacht werden kann. Das Dimethylacetylen dagegen bleibt in der $AgNO_3$-Lsg. gelöst und kann nach Zusatz von W. daraus abdestilliert werden. Beide Kohlenwasserstoffe bilden nach dem Verdichten farb-

[1]) Ann. Chem. 313, 210—227. — [2]) Daselbst 250, 240; JB. f. 1889, S. 704.

lose, sehr leicht bewegliche Fll., der Sdp. des Äthylacetylens liegt bei 17 bis 18°, derjenige des Dimethylacetylens bei 27,2 bis 27,6°. Das *plansymmetrische Bromdimethyläthylen (Bromwasserstoffcrotonylen)* entsteht leicht aus *Crotonylen* beim Schütteln mit 3 Voll. bei 0° gesättigter HBr. Als Nebenprod. entsteht eine geringe Menge *Äthylmethylketendibromid*[1]), $CH_3 . CH_2 . CBr_2 . CH_3$, Sdp. 144 bis 145°. Das neue plansymmetrische Bromdimethyläthylen ist ein im frischen Zustande angenehm riechendes, neutrales Öl, Sdp. 83,5 bis 84,5°, $D._4^{26}$ 1,3152. Bei einstündigem Erhitzen mit 15 %igem alkoh. KOH auf 100° wird es vollständig gespalten in HBr und Dimethylacetylen. Bei wiederholter Dest. und bei längerem Stehen im Licht, besonders in Ggw. von etwas HBr, geht es zum Teil in die höher sd., schwerer zersetzbare Verb. über. Die Umsetzung ist aber weniger reichlich als die umgekehrte (s. o.). In beiden Fällen nähern sich die Mischungsverhältnisse einem Gleichgewichtszustande, der zwischen 83 bis 84 Proz. der plansymmetrischen und 17 bis 16 Proz. der centrisch-symmetrischen Verb. liegen dürfte. *Plansymmetrisches Dimethylacetylendibromür*, $\begin{matrix} CH_3 . C . Br \\ \parallel \\ CH_3 . C . Br \end{matrix}$, aus Dimethylacetylen und Br (in CS_2-Lsg) unter Eiskühlung im Dunkeln gewonnen, zeigte den $Sdp._{740}$ 146 bis 146,5° (Hölz gab 146 bis 147° an). Mit überschüssigem Br gibt es *plansymmetrisches Dimethylacetylentetrabromür*, $C(CH_3)Br_2 . C(CH_3)Br_2$, Smp. 243° (Faworsky[2]) gibt 230° an). Dies gibt, in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub behandelt, *centrisch-symmetrisches Dimethylacetylendibromür*, $\begin{matrix} CH_3 . C . Br \\ \parallel \\ Br . C . CH_3 \end{matrix}$, als Öl vom Sdp. 149 bis 150°, welches durch Br in ein ebenfalls bei 243° schmelzendes *Tetrabromür* übergeführt wird. Das durch Einw. von C_2H_5ONa auf *$\beta\beta\gamma$-Tribrombutan* (letzteres aus Monobrompseudobutylen und Br, $Sdp._{11}$ 83 bis 85°, nach Hölz Sdp. 204 bis 208° unter geringer Zers.) erhaltene Dimethylacetylendibromür destillierte größtenteils zwischen 147,5 bis 149° und scheint somit ein Gemisch von beiden stereoisomeren Modifikationen zu sein. Die plansymmetrische erwies sich wiederum als durch Zn-Staub wesentlich leichter zersetzbar als die centrisch-symmetrische. *Fa.*

Johannes Thiele. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 13. Über Cyklopentadiëndibromide[3]). — Die Bromierung des *Cyklopentadiëns* wird zweckmäßig in Chlf.-Lsg. bei —10 bis — 15° vorgenommen, das Rk.-Prod. destilliert man bei etwa 20 mm und rektifiziert die entstandenen Bromide bei 1 bis 2 mm, wodurch zwei Fraktionen vom $Sdp._2$ 53 bis 54° bzw. 72 bis 75° erhalten werden. Die letztere erstarrt zu prachtvollen, weißen Nadeln und ist identisch mit dem schon von Krämer und Spilker[4]) beschriebenen Dibromid, welches als *trans-*

---

[1]) Die Vff. bezeichnen die Kohlenwasserstoffradikale der zweiwertigen Alkohole als *Alkene* ($CH_2 : CH_2$: Äthen usw.), diejenigen der Aldehyde als *Aldene* (z. B. $CH_3 . CH$: Methylalden, $C_6H_5 . CH$: Phenylalden) und die der Ketone als *Ketene* (z. B. $(CH_3)_2 : C$: Dimethylketen usw.). — [2]) J. pr. Chem. [2] **42**, 144; JB. f. 1890, S. 878. — [3]) Ann. Chem. **314**, 296—310. — [4]) Ber. **29**, 555; JB. f. 1896, S. 636.

Cyklopentadiëndibromid, $\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH=CH-\overset{Br}{\underset{H}{C}}$ (H—CH₂—Br verbrückt: $\overset{H\diagup CH_2 \diagdown Br}{C-CH=CH-C}$), anzusprechen ist. Über Natronkalk hält es sich monatelang unverändert. Durch Zn-Staub läßt es sich in Eisessig-Lsg. glatt zu Cyklopentadiën ($Sdp._{715}$ 40°) red. Die Fraktion vom $Sdp._2$ 53 bis 54° stellt das *cis-Cyklopentadiëndibromid*, $\overset{H\diagup CH_2 \diagdown H}{C-CH=CH-C}$ (Br, Br), dar, es bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, $D._4^{14}$ 1,9443, das sich an Licht und Luft unter Trübung und HBr-Entw. gelblich färbt. Oxydation des trans-Dibromids in alkoh. Lsg. mit der vom Vf. schon früher angewandten Lsg. [5 g $KMnO_4$ + 5 g ($MgSO_4$ + 7 aq) in 100 ccm W.] liefert *trans-1,4-Dibrom-1,3-dioxycyklopentan*, $\overset{H\diagup CH_2 \diagdown Br}{C-CH-CH-C}$ (Br OH OH H), aus Bzl. harte kleine Prismen, Smp. 75,5°, ll. in den meisten organischen Lsgs.-Mitteln, wl. in kaltem W. und kaltem Bzl., beim Kochen mit W. zers. Das *Diacetat* und *Dibenzoat* sind Öle, das *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{19}H_{14}O_8N_2Br_2$, bildet gelbliche Nadeln vom Smp. 158 bis 159°. Oxydation des trans-Dibromids mit $CrO_3 + H_2SO_4$ gibt *rac-αγ-Dibromglutarsäure*, $COOH-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH_2-\overset{Br}{\underset{H}{C}}-COOH$, weiße Nadeln, ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Smp. 142 bis 143° (Zers.). Obige Konstitution wird dadurch bewiesen, daß die Säure bei der Red. in verd. H_2SO_4 mit Zn-Staub nicht Glutaconsäure, sondern n-Glutarsäure (Smp. 97,5°, Smp. des Anhydrids 57°) liefert. In derselben Weise, wie beim trans-Dibromid beschrieben, wurden aus cis-Cyklopentadiëndibromid folgende Verbb. erhalten: *cis-1,4-Dibrom-2,3-dioxycyklopentan*, $\overset{H\diagup CH_2 \diagdown H}{C-CHOH-CHOH-C}$ (Br, Br), weiche, weiße Nädelchen, Smp. 76 bis 77°. Beim Liegen an der Luft sinkt der Smp. unter W.-Aufnahme auf 65°. *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{19}H_{14}O_8N_2Br_2$, gelbliche Warzen oder Pulver, Smp. 147 bis 148°. Neben diesem entsteht wahrscheinlich noch ein zweites, stereoisomeres cis-Glycol, das aber nicht isoliert wurde. *Inaktive αγ-Dibromglutarsäure*, $COOH-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH_2-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-COOH$, weiße Nädelchen, Smp. 169 bis 170°, identisch mit der von Auwers [1]) beschriebenen Säure. Die Reduktion ergab wiederum Glutarsäure. — Das Cyklopentadiën stellt den einfachsten Fall *benachbarter (konjugierter) Doppelbindungen* vor. Die Resultate der vorstehenden Arbeit beweisen, daß das Br in 1,4-Stellung addiert wird, und bilden somit eine Bestätigung der vom Vf. aufgestellten *Theorie der Partialvalenzen* [2]). *Fa.*

V. Thomas. Über die Einwirkung des Quecksilbers auf Methylenjodid [3]). — Läßt man ein Gemisch von *Methylenjodid* und Hg mehrere

[1]) Ber. **24**, 2230; JB. f. 1891, S. 1588. — [2]) Ann. Chem. **306**, 96; **308**, 333; JB. f. 1899, S. 861 u. 1469. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 49—51.

Tage in der Kälte stehen, so bilden sich die schon von Sakuray [1]) beschriebenen Verbb. Die Ggw. von Hg_2J_2 ist dabei ganz unnötig. Läßt man Hg und CH_2J_2 bei etwa 200° aufeinander einwirken, so entsteht außer großen, roten und gelben Kristallen von Hg_2J_2 ein Gemisch von CH_4 und C_2H_6. *Fa.*

Octave Dony Hénault. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege [2]). — In dieser Arbeit wird speziell die Synthese des *Jodoforms* behandelt. Dasselbe bildet sich sekundär aus HJO und A. nach der Gleichung $C_2H_5OH + 5\,HJO = CO_2 + CHJ_3 + 2\,HJ + 4\,H_2O$. Die Hypojodite werden, da HJO eine schwache Säure ist, stark hydrolytisch gespalten sein. Die HJO kann infolge ihrer Unbeständigkeit in zweierlei Weise zerfallen. $OJH \longrightarrow JH$, HJO_3 und $HJO + C_2H_5OH \longrightarrow JH, CHJ_3$. Von der relativen Geschwindigkeit dieser beiden konkurrierenden Prozesse ist die Jodoformausbeute abhängig. Für diese Hypothese spricht das Fehlen jeder anodischen Depolarisation des Jods, wenn man eine Lsg. von JK und Na_2CO_3 mit A. versetzt, sowie das Auftreten einer schwachen Depolarisation bei Jod und Alkalicarbonat. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des CHJ_3 bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat und Alkalijodidlsgg. in Ggw. von A. sind auch die vorteilhaftesten für das Entstehen von HJO in Abwesenheit von A. Man kann in dem gewöhnlichen chemischen Verfahren die Ausbeute beträchtlich steigern, wenn man der mit Carbonat versetzten Jodlsg. Jodid oder Jodat zusetzt. Daß man in der Technik das Jodid oder Jodat zerstöre, sei verkehrt. Die sekundäre Bildung des CHJ_3 wird direkt bestätigt durch seine Darst. mittels einer Lsg. von Unterjodigsäureanhydrid ohne jede Spur von freiem Jod. Vf. gibt auch die Erklärung, warum man $CHCl_3$ bzw. $CHBr_3$ nicht durch Elektrolyse von Alkalichlorid- bzw. Alkalibromidlsgg. bei Ggw. von A. erhalten kann. *Tr.*

K. Elbs und F. Förster. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Dony-Hénault: Über die Synthese der organischen Substanzen auf elektrischem Wege [3]). — In der genannten Arbeit [4]) wird eine frühere Arbeit der Vff. [5]) der Kritik unterzogen und sehen sich die Vff. deshalb genötigt, einige ergänzende Bemerkungen zu der elektrolytischen Darst. des *Jodoforms* zu geben. Es handelt sich hierbei zum Teil um eine falsche Auslegung der in der früheren Arbeit der Vff. erlangten Ergebnisse von seiten des genanten Autors und eine dementsprechende Richtigstellung von seiten der Vff. Auch sei die von Dony-Hénault durch einen direkten Beweis gestützte Annahme, daß JOH und nicht J den A. in CH_3J verwandele, durchaus nichts Neues. *Tr.*

Marius Otto in Neuilly, Seine. Verfahren zur Gewinnung von Jodoform. [D. R. P. Nr. 109013] [6]). — Reines *Jodoform* wird in sehr einfacher Weise erhalten, wenn man Ozon in die soda-alkalische Lsg. einer Jodalkaliverb. und einer geeigneten organischen Substanz einleitet. *Oett.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 37, 658; JB. f. 1880, S. 940. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 57—65. — [3]) Daselbst, S. 341—343. — [4]) Daselbst, S. 57; siehe vorangehendes Referat. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 113 u. 268; vgl. JB. f. 1897, S. 1125 u. 1126. — [6]) Patentbl. 21, 522.

C. Schuyten. Über die Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung [1]). — Die Menge des abgeschiedenen J steigt mit der disponiblen Menge O bzw. Luft, mit der Verdünnung, mit der Temperatur und mit der Intensität bzw. Dauer der Belichtung. Eine im Dunkeln bei Luftabschluß aufbewahrte Lsg. bleibt unverändert, dagegen geht die infolge Belichtung begonnene Zers. auch im Dunkeln weiter. Die Ggw. von O ist zur Einleitung der Zers. nicht unbedingt nötig, und auch wenn die disponible O-Menge eine viel geringere ist, als die Gleichung: $2\,CHJ_3 + 5\,O = 3\,J_2 + 2\,CO_2 + H_2O$ erfordert, kann die Zers. trotzdem eine vollständige sein. *Fa.*

Martin Lehmann. Quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen auf maßanalytischem Wege [2]). — Nach Vf. wird der Verbandstoff mit Spiritus aethereus erschöpft und dann ein aliquoter Teil der Lsg. nach Zusatz von etwas rauchender HNO_3 und $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist. Ist die Fl. über dem AgJ farblos geworden, so verdünnt man nach dem Erkalten mit W. und titriert den $AgNO_3$-Überschuß mit Rhodanammon in Ggw. von Eisenalaun zurück. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ entspricht 0,0131 CHJ_3. *Tr.*

G. Frerichs. Zur Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen [3]). — Vf. hat zu diesem Zwecke die von M. Lehmann empfohlene Methode ein wenig verändert und führt sie in folgender Weise aus: 1 bis 2 g Gaze werden mit 10 bis 20 ccm A. oder Spiritus aethereus übergossen, dann gibt man $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg im Überschusse sowie 10 ccm verd. HNO_3 hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ n-CNSK-Lsg. zurück. *Tr.*

E. W. Biron. Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat [4]). — Vf. fand, daß beim Hinzufügen von *Jodäthyl* zu $AgNO_3$, welches mit Sand vermischt war, sich Äthylnitrat bildet. Anders verläuft die Rk. bei Ggw. von Lösungsmitteln. Bei Ggw. von H_2O gibt ein Teil des entstandenen Esters HNO_3 und C_2H_5OH, bei Ggw. von A. gibt er HNO_3 und Äthyläther. In einem Falle erreichte die Menge der Verseifungsprodd. 41 Proz., im anderen 72 Proz. des Jodids. Nef [5]) erklärt die Vorgänge bei dieser Rk. durch Annahme einer Methylendissoziation, indem $C_2H_5J \rightleftarrows CH_3.CH= + HJ$; $HJ + AgNO_3 = AgJ + HNO_3$; $CH_3CH= + HNO_3 = CH_3CH_2.NO_3$; $CH_3CH= + C_2H_5OH = CH_3.CH_2.O.C_2H_5$. Vf. verwirft aber diese Annahme, denn eine Dissoziation müßte ja eine monomol. Rk. sein, während die Versuche von Chiminello [6]) für die Rk. zwischen $AgNO_3$ und C_2H_5J, ebenso wie die des Vfs. für $AgNO_3$ und C_6H_5Br ergeben haben, daß hier eine bimol. Rk. vorliegt. Den Widerspruch nun mit den Ergebnissen der Untersuchung über die Verseifung des Äthylnitrats mit W., wonach W. den Ester sehr wenig angreift, während hier soviel Verseifungsprodd. gebildet werden, erklärt Vf. dadurch, daß hier W. oder A. auf das Äthylnitrat einwirken, während es sich in statu nascendi befindet. *Lw.*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 625—639. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 143, 522. — [3]) Apoth.-Zeitg. 15, 544. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 667—673. — [5]) Ann. Chem. 309, 144; JB. f. 1899, S. 911. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, II, 410; JB. f. 1895, S. 973.

Nitroso- und Nitroderivate.

A. Hantzsch. Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper [1]). — Diskussion von Prioritäten gegenüber Bamberger. *Fro.*

A. F. Holleman. Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper [2]). — Prioritätsreklamation gegenüber Hantzsch. *Fro.*

Wl. Ipatjew. Über die Reaktion von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten [3]). — Die vorliegende Studie wurde gemacht, um die Rk. von Amylnitrit und HCl auf ungesättigte Verbb. zu Konstitutionsbestimmungen verwendbar zu machen. Diese Arbeit ergibt den Schluß, das alle Verbb., welche die Gruppe „:C:CH.“ enthalten, mit Nitrosylchlorid kristallisierte Chlorisonitrosoverbb. mit der Gruppe $\begin{matrix}:C.C.\\ \vdots\ \ \vdots\\ Cl\ N.OH\end{matrix}$ bilden. Die Konstitution als Chlorisonitrosoverbb. ergibt sich daraus, daß alle diese Stoffe unter Bildung von Hydroxylamin (Reduktion der Fehlingschen Lsg.) aufgespalten werden können. Schon Tönnies und später Wallach haben dies vom *Trimethyläthylen* gezeigt, welches in die Chlorisonitrosoverb. $(H_3C)_2.CCl.C(:NOH).CH_3$ übergeht. Das *Hexylenbromid*, $(CH_3)_2CBr.CHBr.C_2H_5$, aus Dimethylpropylcarbinol und Brom, wird mit Zinkstaub und A. in *gem. Dimethyläthyläthylen*, Sdp. 65 bis 67°, verwandelt; dieses liefert mit Nitrosylchlorid eine Chlorisonitrosoverb., das *Oxim des Chloräthylisopropylketons*, $(CH_3)_2CCl.C(:NOH).C_2H_5$, farblose Kristalle aus Bzl., Smp. 77 bis 78°. — Brom verwandelt Triäthylcarbinol in *Heptylenbromid*, $(C_2H_5)_2CBr.CHBr.CH_3$, dieses geht durch Zinkstaub in *gem. Diäthylmethyläthylen*, $(C_2H_5)_2C:CH.CH_3$, Sdp. 96 bis 98°, über, letzteres durch Nitrosylchlorid in das *Oxim des Chlor-gem.-diäthylacetons*, $(C_2H_5)CCl.C(:NOH).CH_3$, Prismen aus Essigäther, Smp. 57 bis 59°, über. — Diäthylmethylcarbinol wird durch Brom in das *Hexylenbromid*, $C_2H_5.CBr(CH_3).CHBr.CH_3$, dieses durch Zinkstaub in *gem. Methyläthylmethyläthylen*, $\begin{matrix}C_2H_5.C:CH.CH_3\\ \vdots\\ CH_3\end{matrix}$, Sdp. 69 bis 71°, und letzteres durch Nitrosylchlorid in das *Oxim des Chlor-gem.-methyläthylacetons*, $C_6H_{12}NOCl$, Smp. 66 bis 67°, verwandelt. Weder Methylpropyläthylen, noch Diamylen, noch Isopropyläthylen liefern mit Nitrosylchlorid kristallisierte Prodd. Dagegen erhält man wieder die analoge Rk. und kristallisierende Prodd. bei Verwendung von gem. bisubstituierten Allyläthyläthern. So aus *gem. Dimethylallyläthyläther*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2OC_2H_5$, die *Isonitrosoverb.*, $(CH_3)_2CCl.C(:NOH).CH_2.O.C_2H_5$, Smp. 79,5 bis 80,5, aus *gem. Diäthylallyläthyläther* die *Isonitrosoverb.* $C_9H_{18}O.NOCl$, Smp. 88 bis 89°, und aus *gem. Methyläthylallyläthyläther* die *Isonitrosoverb.* $C_8H_{16}ONOCl$, Smp. 67 bis 69°. Ebenso reagieren die gem. bisubstituierten Allylmalonsäureester indem *gem. Dimethylallylmalonsäureester*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, die *Isonitrosoverb.* $(H_3C)_2.CCl.C(:NOH)CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Smp. 85 bis 87°, *gem. Diäthylallylmalonsäureester* die *Isonitrosoverb.* $C_{14}H_{24}O_4NOCl$, Smp. 94 bis 96° liefern. —

[1]) Ber. 33, 2542—2543. — [2]) Daselbst, S. 2913—2914. — [3]) J. pr. Chem. [2] 61, 114—129.

Vf. schließt, daß auch Pinen, Dipenten und Sylvestren die Atomgruppierung „: C : CH ." enthalten müssen, da sie mit Nitrosylchlorid kristallisierende Verbb. liefern. *Fro.*

Wl. Ipatjew. Über Nitrosate [1]). — Nitosate sind Stoffe, welche in ihrem Molekül außer der Nitroso- oder Isonitrosogruppe den Rest $.O.NO_2$ enthalten. Vf. gibt eine Übersicht über die Literatur der Nitrosate und Nitrosite. Von den Äthylenkohlenwasserstoffen ist bisher nur ein Nitrosat, das des Trimethyläthylens, bekannt geworden. Vf. stellt fest, daß auch andere Äthylenkohlenwasserstoffe mit der Gruppe „: C : CH ." kristallisierte Nitrosate bilden. Zur Darst. werden diese Kohlenwasserstoffe in Essigsäure mit Amylnitrit und HNO_3 behandelt. So erhält man aus *gem. Dimethyläthyläthylen* das *Nitrosat* $C_6H_{12}N_2O_4$, Smp. 105°, dem die Konstitutionsformel $(CH_3)_2C(ONO_2).C(:NOH).C_2H_5$ zukommt, aus *gem. Diäthylmethyläthylen* das *Nitrosat* $C_7H_{14}N_2O_4$, Smp. 80 bis 81°, aus diesem das *Nitrolanilid* $C_7H_{13}{<}^{NOH}_{NHC_6H_5}$, Smp. 123 bis 124°, dessen Chlorhydrat $C_{13}H_{20}N_2O.HCl$ und Nitrosoverb. $C_7H_{13}{<}^{NOH}_{N(NO).C_6H_5}$, ferner aus *gem. Methyläthylmethyläthylen* das *Nitrosat* $C_6H_{12}N_2O_4$, Smp. 85°, dessen *Nitrolanilid* ein Chlorhydrat $C_{12}H_{18}N_2O.HCl$ liefert. — Verschiedene Kohlenwasserstoffe, die die Gruppe „: C : CH ." nicht enthalten, haben bei mehreren Versuchen keine kristallisierten Nitrosate geliefert, dagegen ist ein solches Nitrosat Smp. 104 bis 105° aus *gem. Dimethylallylmalonsäureester* erhalten worden. Vielleicht liefern aber auch ungesättigte Verbb. mit der Gruppe „: C : C :" kristallisierte Nitrosate. *Fro.*

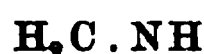
V. Auger. Über eine neue Art der Darstellung von Nitromethanen [2]). — Nach Preibisch reagiert chloressigsaures Kali mit Nitrit in konz. wäss. Lsg. unter Bildung von Nitromethan nach der Gleichung: $Cl.CH_2.CO_2K + KNO_2 + H_2O = KCl + KHCO_3 + H_3C.NO_2$. Vf. wendet diese Rk. auf verschiedene α-Bromfettsäuren an und findet, daß in verd. Lsg. die Hydrolyse der Halogenfettsäuren zu Oxysäuren vorwiegt, daß dagegen in konz. Lsg. und in Ggw. eines Überschusses von Nitrit die Bildung der Nitroverbb. bis zu 50 Proz. Ausbeute statthat. Nitroverbb. entstehen indessen nicht, sondern statt ihrer *Pseudonitrole*, wenn das Brom an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. So erhält Vf. aus α-Brompropionat 50 Proz. *Nitroäthan*, aus normalem α-Brombutyrat 45 Proz. *Nitropropan*, aus α-Bromisobutyrat *Isopropylpseudonitrol*, aus der festen α-Bromisovaleriansäure, $(CH_3)_2.CH.CHBr.COOH$ *Nitroisobutan*, aus der flüssigen α-Bromisovaleriansäure, $C_2H_5.CBr(CH_3).COOH$, *β-Butylpseudonitrol*, Smp. 58°, aus α-Bromheptylat das von Worstall bereits dargestellte *Nitrohexan*, Sdp. 178 bis 181°, $Sdp._{15}$ 78 bis 80°, $D.^0$ 0,953, neben *α-Oxyheptylsäure*, Smp. 65°. Aus α-Brompalmitinsäure ließ sich eine Nitroverb. nicht gewinnen. *Fro.*

O. Šulc. Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine [3]). — Diese natriumsubstituierten Verbb. kann man aus den Nitroparaffinen

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 129—140. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 333—336. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 625—629.

entweder durch alkoh. NaOH oder C_2H_5ONa bereiten. *Natriumnitromethan*, CH_2NaNO_2, gelblichweißes Pulver, das beim schnellen Erhitzen oder beim Berühren mit konz. H_2SO_4 explodiert. *Natriumnitroäthan*, $CH_3.CHNaNO_2$, erhält man auch durch Auflösen von Na in Nitroäthan. *Natriumnitropropan*, $CH_3CH_2.CHNaNO_2$, weniger beständig als die obigen Verbb. Ähnliches Verhalten zeigte das *Natriumnitroisopropan*, $(CH_3)_2CNa.NO_2$. Die Darst. von reinem Natriumnitroisobutan gelang nicht. Die ersten Glieder der Nitroparaffinreihe erwiesen sich als bestimmt ausgesprochene Elektrolyte. Bestimmt wurden die mol. Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen 1024 und 32, sowie die Differenz $\varDelta = \mu_{1024} - \mu_{32}$. Es ergab das Na-Salz vom Nitromethan μ_{1024} 108,6, μ_{32} 84,4, $\varDelta = 24,2$, vom Nitroäthan μ_{1024} 81,9, μ_{32} 69,0, $\varDelta = 12,9$, vom Nitropropan μ_{1024} 80,8, μ_{32} 67,8, $\varDelta = 13,0$, vom Nitroisopropan μ_{1024} 93,1 (?), μ_{32} 65,0 (?), $\varDelta = 28,1$ (?). *Tr.*

Wyndham B. Dunstan und Ernest Goulding. Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Fettreihe. II. Teil: Reaktionen und Konstitution der Methazonsäure und Bildungsweise der Isoxazole [1]). — Früher wurde gezeigt, daß Alkalien primäre Nitroverbb. in Isoxazole verwandeln, daß aber aus *Nitromethan* und *sekundärem Nitropropan* keine Isoxazole entstehen. Diese Arbeit beschäftigt sich zunächst mit der Einw. von Alkali auf die letzteren zwei Verbb. Die Rk. von Alkali auf Nitromethan verläuft sehr heftig unter sehr weitgehender Zers. Wird dagegen Nitromethan successive mit NH_3 behandelt, so läßt sich ziemlich bequem ein Salz $C_2H_3O_3N_2.NH_4$ und aus diesem das Silbersalz $C_2H_3O_3N_2Ag$, sowie Hg- und Pt-Salz isolieren. Aus diesen Salzen läßt sich die freie Säure darstellen und erweist sich als identisch mit der *Methazonsäure*, Smp. zwischen 60 und 70°, von Lecco. Der Methazonsäure hat Lecco die Formel $\begin{matrix} CH_2.NO \\ \cdot \\ CH_2.NO \end{matrix}\!\!>\!O$ zugeschrieben. Vff. kommen zu einer anderen Formel, da sie als Prodd. der Zers. der Methazonsäure sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien CO_2, NH_2OH und HCN erhalten. Diese Zers. wird folgendermaßen formuliert:



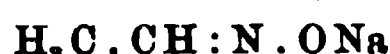


$$\begin{matrix} H_2C.NH \\ HO.N.C.O \\ O \end{matrix} = H_2O + HCN + O:C:N.OH \quad \text{und} \quad O:C:N.OH + H_2O = CO_2 + H_2N.OH$$

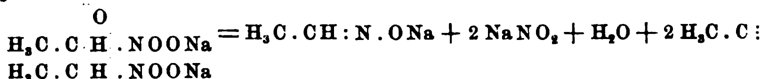
Bei der Oxydation gibt die Methazonsäure dieser Formel entsprechend CO_2, HCN und HNO_3, bei der Reduktion NH_3 und HCOOH. Bei vielen Gelegenheiten verwandelt sich die Methazonsäure in ein rotes Harz, das übrigens dieselben Spaltungsprodd. liefert. Die Einw. von Halogenalkylen auf das Silbersalz liefert äußerst unbeständige Ester. Bei der Einw. von Alkali auf *sekundäres Nitropropan* bei 115° entstehen *Aceton*, Hydroxylamin, wenig HCN und *Propylpseudonitrol*. — Zur Erklärung des Mechanismus der Einw. von Alkali auf die Nitroparaffine nehmen Vff. mit Nef an, daß die Nitroparaffine in alkalischer Lsg. sich in einer tautomeren Form befinden, z. B. $H_3C.C:N(O)ONa$. Bei der Einw. von Alkali auf Nitro-

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1262—1271.

äthan soll nun zuerst eine Spaltung und innere Oxydation folgender Art vor sich gehen:

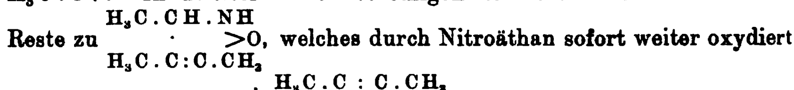


$H_3C.CH:N.ONa$



$H_3C.C\,H.NOONa$ (O) $= H_3C.CH:N.ONa + 2\,NaNO_2 + H_2O + 2\,H_3C.C:$
$H_3C.C\,H.NOONa$

Hierbei entstehen *Nitrit*, W., *Acetaldoximnatrium* und die zwei Reste $H_3C.C:$. In zweiter Phase vereinigen sich Acetaldoxim und diese



Reste zu $\begin{matrix} H_3C.CH.NH \\ H_3C.C:C.CH_3 \end{matrix}\!>\!O$, welches durch Nitroäthan sofort weiter oxydiert wird und so *Isoxazol* $H_3C.C:C.CH_3$, $H_3C.C$ — O — N liefert. Nebenbei wird *Acetaldoxim* entwässert und liefert so *Acetonitril*. — Nitromethan würde in alkalischer Lsg. zuerst eine intramolekulare Oxydation erleiden: $\begin{matrix} H_2C \\ NaO \end{matrix}\!>\!N:O + H_2C:NOONa = H_2O + H_2C:NONa + :C:NOONa$. Die bei dieser Rk. entstehenden Prodd., nämlich *Formaldoxim* und der ungesättigte Rest $:C:NOONa$, sollen sich dann zu *Methazonsäure* zusammenlagern. — Das *sekundäre Nitropropan* reagiert jedenfalls auch in der tautomeren Form, welche hydrolytisch gespalten wird: $(H_3C)_2C:NOOH + H_2O = (H_3C)_2CO + H_2NOOH$. Die hypothetische Verb. H_2NOOH zerfällt aber weiter: $2\,H_2NOOH = H_2NOH + HNO_2 + H_2O$. Wird Nitroäthan mit Zinkstaub und Essigsäure red., so red. das Filtrat Fehlingsche Lsg.; wird aber mit Zinkstaub in alkalischer Lsg. red., so ist das Filtrat ohne Einw. auf die Fehlingsche Lsg. *Fro.*

Heinrich Biltz und Erich Kedesdy. Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen [1]). — Das sogenannte *Trijodvinylnitrat*, $J_2C:CJ.O.NO_2$, welches Nef bei der Einw. von rauchender HNO_3 auf Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen erhalten hat, ist identisch mit dem *Nitrotrijodäthylen*, $J_2C:CJ.NO_2$, das Biltz durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lsg. von Dijodacetylen dargestellt hat. Die auf beiden Wegen dargestellten Verbb. schmelzen bei 107° (Nef hat 109 bis 110° angegeben) und entsprechen im Jodgehalt der Formel des Nitrotrijodäthylens. Daß ein Nitrokörper und nicht etwa ein Nitrit vorliegt, wird dadurch wahrscheinlich, daß der Körper gegen verd. alkoh. KOH, sowie gegen Säuren beständig ist. Erst durch Brom bei 100 bis 110° wird die Verb. in Hexabromäthan übergeführt. Gegen die Nitroformel kann angeführt werden, daß die Verb. mit konz. KOH Nitrit abspaltet und bei der Reduktion mit Natriumamalgam NH_3 liefert; indessen verlaufen beide Rkk. unter völliger Zerstörung des Nitrokörpers, und ferner liefern Nitromethan, Chlorpikrin und Nitroäthan dieselben Rkk. — Während kalte rauchende HNO_3 Tetrajodäthylen im wesentlichen in Nitrotrijodäthylen überführt, verwandelt warme HNO_3 das Tetrajodäthylen bis zu 25 Proz. in eine neue Verb., das *Dinitrodijodäthylen*, $C_2J_2N_2O_4$, Kristallnädelchen, Smp. 68 bis 69° aus verd.

[1]) Ber. 33, 2190—2196.

Essigsäure. Dieser Stoff zers. sich heftig mit KOH, mit warmer konz. KOH unter Explosion und ist auch für sich nicht lange haltbar. — Versuche zur Darst. der Nitrojodäthylene mittels $AgNO_2$, N_2O_4 und NO_2 ergaben bisher wenig befriedigende Resultate. *Fro.*

Alkohole.

R. Grassini. Über eine neue Farbenreaktion des Alkohols [1]. — Beim Überschichten einer mit KCNS versetzten, verd. $CoCl_2$-Lsg. mit A. färbt sich dieser himmelblau. Ggw. von Ni hindert die Rk. nicht, welche anscheinend auf einer Reduktion des Co-Salzes beruht, da auf Zusatz von H_2O_2 die Färbung verschwindet. Ebenso wie *Äthylalkohol* verhalten sich auch *Methyl-*, *Amyl-* und *Isobutylalkohol*, während Ä. und Ester diese Farbenrk. nicht geben. Man kann daher auf diese Weise A. auch in wasserhaltigen Äthern, Fruchtessenzen des Handels usw. nachweisen. Zu dem Ende versetzt man 2 bis 3 ccm einer $CoCl_2$-Lsg. mit 2 bis 3 ccm einer KCNS-Lsg. und gibt dann mittels einer Pipette den zu prüfenden Ester oder Ä. hinzu. Bei Ggw. von A. ist nach einigem Stehen die obere Schicht mehr oder weniger intensiv blau gefärbt, besonders deutlich an der Berührungsstelle der beiden Fll. *Wt.*

R. Grassini. Beiträge zur Notiz über eine neue Farbenreaktion des Alkohols [2]. — Die seitherigen Versuche des Vfs., eine Erklärung für die von ihm angegebene Farbenrk. [3] zu finden, haben bis jetzt nur ergeben, daß es sich dabei nicht etwa um die Bildung eines wasserfreien Co-Salzes handelt. Denn wenn auch wasserfreier A. festes $CoCl_2$ unter Blaufärbung löst, so bleibt doch dieses Salz beim Lösen in verd. A. rosa gefärbt, und erst auf Zusatz auch nur eines Tropfens der wäss. KCSN-Lsg. tritt die charakteristische Blaufärbung ein. *Wt.*

Gg. Heinrich. Über das magnetische Verhalten von Alkoholen [4]. — Vf. zieht aus seinen Untersuchungen über das *magnetische Verhalten* von *Alkoholen* folgende Schlüsse. Sämtliche Alkohole zeigen Diamagnetismus. Derselbe hängt von der Feldstärke H so ab, daß bei einer und derselben Subtanz mit wechselnder Feldstärke ihr Prod. in dem Molekularmagnetismus kM, also kMH, konstant bleibt. Dieses Prod. ist eine für verschiedene Alkohole individuelle, nicht rein additive, sondern konstitutive Konstante. *Wt.*

De Forcrand. Über die Acidität der Alkohole [5]. — Vf. hat folgende Einflußkoëffizienten für C und H bestimmt: $C = +3{,}01$, $H = -2{,}88$. Hieraus ergibt sich: $CH = +0{,}13$, $CH_2 = -2{,}75$, $CH_3 = -5{,}63$. Unter Benutzung des für (OH) ermittelten Wertes müßte man für die homologen einwertigen normalen Alkohole berechnen: $CH_3 . OH + 34{,}07 - 5{,}63 = +28{,}44$, ferner $CH_3-(CH_2)_n-OH \ldots + 28{,}44 - n \times 2{,}75$, d. h. ein Alkohol C_{11} würde keine Acidität mehr

---

[1]) L'Orosi 23, 224—225; Ref. Chem. Centr. 71, II, 821. — [2]) L'Orosi 23, 297—298; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1293. — [3]) L'Orosi 23, 224—225, siehe vorstehendes Ref. — [4]) Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien 1900, S. 106; Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1900, S. 33—36; Ref. Chem. Centr. 71, II, 156. — [5]) Compt. rend. 130, 1758—1761.

zeigen. Bei offenen Ketten scheint aber der Einfluß jedes Atomes oder Radikales in dem Maße, wie sich dieselben von OH entfernen, sich zu vermindern. Um diese Verminderung kennen zu lernen, hat Vf. Malonsäure und Bernsteinsäure einerseits und Trimethylcarbinol andererseits geprüft und stellt auf Grund seiner Versuche folgende Regel auf: Ist eine funktionelle Gruppe in offener Kette mit Atomen oder Radikalen verbunden, so ist ihr Einfluß nicht mehr als $\overline{0,56}^n$ des normalen Einflusses. Hierbei bezeichnet (n) den Platz in der Kette von der funktionellen Gruppe aus gerechnet. Dieser Regel gemäß würden für Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol die Werte + 29,71, 28,17, 28,02, 27,93 und 27,89 sich berechnen. Der Grenzwert dieser Reihe wird + 27,85 sein, für die sekundären Alkohole würde der Grenzwert + 27,6 sein. Die 3 Alkohole mit 4 C (primär, sekundär und tertiär) liefern die Werte + 27,93, + 27,75 und + 27,62, d. h. die Acidität nimmt ab, während bei den Gruppen $-CH_2CH$, $=CHOH$ und $\equiv COH$ (+ 31,32, + 34,2, + 37,08) die Acidität zunimmt. Für Glycerin berechnet sich der Wert + 32,28, für Erythrit + 32,76; diese Werte sind höher als diejenigen, die sich für die einwertigen Alkohole ergeben, was mit den Neutralisationswärmen gut übereinstimmt. *Tr.*

A. J. J. Vandevelde. Untersuchungen über Plasmolyse; Bestimmung der Giftigkeit von Alkoholen [1]). — Vf. studierte den Einfluß der verschiedenen *Alkohole* auf die lebende *Pflanzenzelle*, wobei ihm die anthocyanreichen Zellen einer roten Zwiebel als Versuchsobjekt dienten, welche die Erscheinungen der Plasmolyse sehr gut zeigen und damit erkennen lassen, ob die Pflanzenzelle noch lebend oder abgestorben ist. Er fand, daß die Giftigkeit bei den einatomigen Alkoholen mit dem Mol.-Gew. zunimmt. *Amylalkohol* ist ungefähr doppelt so giftig wie *Isobutylalkohol* und viel giftiger als *Äthylalkohol*; *n-Propylalkohol* ist giftiger als *Isopropylalkohol*. Die Giftigkeit ist im allgemeinen noch einmal so stark, wenn die Alkohole in W. gelöst sind, als ohne Verdünnung. Ältere Zellen sind etwas widerstandsfähiger gegen die Alkohole als jüngere. *Wt.*

Th. Roman und G. Delluc. Über die Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen [2]). — Gelegentlich des Nachweises von Urobilin im Harn mittels Zinksalzen hatten Vff. die Beobachtung gemacht, daß gewisse Handelsalkohole infolge ihres Zn-Gehaltes mit Urobilin die für dieses charakteristische Fluorescenz zeigten. Vff. haben durch weitere Versuche Zn in gewissen Alkoholen nachgewiesen, die in verzinkten Gefäßen aufbewahrt worden waren. Urobilin ist umgekehrt ein sehr empfindliches Reagens für Zinksalze. In 1 l A. konnten Vff. 6,4 mg Zn nachweisen. Zum Nachweis von Zn gibt man zu der auf Zn zu prüfenden Fl. 2 ccm einer Chlf.-Lsg. des Urobilins und 5 ccm absoluten A. *Tr.*

K. Elbs und O. Brunner. Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation fetter Alkohole [3]). — Vff. haben die Oxydationsvorgänge studiert, welche sich abspielen, wenn einwertige Fettalkohole in

---

[1]) Handelingen v. III. Vlammsch Natuuren Geneeskündig Congreß. Antwerpen 1899; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 481. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **12**, 265—267. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **6**, 604—609.

wäss., durch H_2SO_4 leitend gemachter Lsg. an Anoden aus Pt, platiniertem Pt und PbO_2 der Stromwirkung ausgesetzt werden. Den Kathodenraum bildete ein mit verd. H_2SO_4 gefüllter Glascylinder, den Anodenraum eine verschlossene, mit Gasableitungsrohr und Thermometer versehene Tonzelle. Die Kathode bestand aus einem Ni-Drahtnetz. Von den entweichenden Gasen wurde CO_2 gewichtsanalytisch, O und CO gasanalytisch bestimmt. Für die in der Anodenflüssigkeit enthaltenen Bestandteile geben Vff. geeignete Bestimmungsmethoden an. *Methylalkohol* (160 g A. + 49 bis 98 g H_2SO_4 in 1 l W.) gaben an einer Pt-Anode bei einer Stromdichte $D._{100}$ von 3,75 bei 30° über 80 Proz. Stromausbeute an *Formaldehyd*. Durch platinierte Pt-Anode oder PbO_2-Anode wird die Aldehydmenge zugunsten der CO_2 vermindert. Die Menge der gebildeten Ameisensäure beträgt höchstens $^1/_{20}$ des gleichzeitig auftretenden Aldehyds, ist am reichlichsten an der Pt-Elektrode. CO ist lediglich Nebenprod., CO_2 erhält man am meisten mit der PbO_2-Anode. Bei der Oxydation des *Äthylalkohols* entstehen CH_3COH, CH_3COOH und CO_2. An der blanken Pt-Anode ist *Essigsäure* das Hauptprod. (80 Proz. Stromausbeute), Aldehyd Nebenprod. Bei *n-Propylalkohol* tritt Aldehyd noch mehr zurück und kann nur bei niedrigen Stromdichten sich in quantitativ bestimmbarer Menge bilden, *Propionsäure* ist Hauptprod., CO ein unerhebliches, CO_2 ein völlig zurücktretendes Nebenprod. *Isoamylalkohol* liefert als Hauptprod. *Isovaleriansäure*, Isovaleraldehyd fehlt ganz. Eine PbO_2-Anode bewirkte allein schon, ohne Stromzuführung, die Bildung der Isovaleriansäure aus Isoamylalkohol. Bei *Isopropylalkohol* ist *Aceton* Hauptprod. (70 Proz.), als Nebenprodd. entstehen CH_3COOH, $HCOOH$ und CO_2. *Tr.*

Gustav Glock in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan. [D. R.-P. Nr. 109014][1]). — Beim Überleiten von Methan mit einer zur vollkommenen Verbrennung ungenügenden Menge Luft über glühendes Cu, Asbest oder Bimsstein erhält man *Methylalkohol* und *Formaldehyd*. Statt des Methans können auch Koksofen- oder Leuchtgas zur Verwendung gelangen. *Oett.*

Nach einem weiteren Patent desselben: „Verfahren zur Darstellung von Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure durch Oxydation von Äthan" [D. R.-P. Nr. 109015][2]), erhält man durch Behandeln von Äthan oder äthanhaltigen Gasgemischen nach dem vorstehenden Patent Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure. *Oett.*

H. Quantin. Über die Nichtexistenz des Methylalkohols im Rum[3]). — Vf. hat unverfälschten *Rum* auf *Methylalkohol* geprüft, diesen aber nicht darin nachweisen können. *Tr.*

Jules Wolff. Anwesenheit von Methylalkohol in den vergorenen Säften verschiedener Früchte[4]). — Nach Vf. existiert der *Methylalkohol* in verschiedenen Pflanzen vor der Gärung, entsteht jedoch hauptsächlich während der Gärung einer großen Anzahl von Früchten. Bei den Johannisbeeren läßt sich vor der Gärung der Methylalkohol in der destillierten Fl. nachweisen. Die Menge desselben ist wesentlich

---

[1]) Patentbl. 21, 523. — [2]) Daselbst. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 505—507. — [4]) Compt. rend. 131, 1323—1324.

nach der Gärung vermehrt. An anderen vom Vf. untersuchten Früchten (Pflaumen, Mirabellen, Kirschen, Äpfeln) ließ sich der Methylalkohol nicht vor, sondern erst nach der Gärung nachweisen. Bei den genannten Früchten beträgt die Menge des Methylalkohols etwa 1 Proz. des bei der Gärung entstehenden Äthylalkohols. Bei Weintrauben, die man ohne Kamm vergären läßt, beträgt die Menge höchstens 0,03 Proz.; sind dieselben mit Kamm vergoren, 0,15 bis 0,6 Proz. Alkohol, der aus kristallisiertem weißen Zucker durch Einw. von Weinferment entsteht, ist frei von CH_3OH. Rum, Whisky, sowie Handelsalkohole enthalten keinen CH_3OH, während gewisse alkoh. Fll., die aus Früchten bereitet werden, solchen enthalten können. *Tr.*

S. P. Mulliken und Heyward Scudder. Nachweis von Methylalkohol in Gemischen [1]). — Vff. hatten früher [2]) eine Methode zum Nachweise von *Methylalkohol* beschrieben, die sich darauf gründete, daß der genannte Alkohol zu HCOH oxydiert und dann mit Resorcin zu einer gefärbten Verb. kondensiert wurde. Nach E. Jandrier [3]) soll Acroleïn dieselbe Rk. geben, und schlägt genannter Autor deshalb anstatt des Resorcins die Verwendung von Gallussäure vor. Vff. haben nun diese modifizierte Methode eingehend geprüft und halten dieselbe für unzulässig. Zu ihrer früheren Mitteilung machen sie noch folgende ergänzende Bemerkungen. Zur Prüfung soll man nur das bei 50 bis 100° siedende Dest. benutzen, das eine klare, farblose Lsg. gibt, wenn man es mit 2 bis 3 Voll. W. schüttelt. Mit der Fl. soll man ferner vor der Oxydation mittels der Cu-Spirale einen blinden Versuch machen, indem man 2 ccm der Fl., die mit 1 Tropfen 0,5 %iger Resorcinlsg. versetzt ist, in einem Reagenzglase über konz. H_2SO_4 schichtet. Entsteht hierbei eine Fällung oder ein gefärbter Ring, so erfordert die Fl. noch eine weitere Behandlung. Eine solche ist ferner nötig, wenn die Fl. Phenole, Alkaloide oder organische Basen enthält. Vff. beschreiben nun in ihrer Mitteilung spezielle Fälle und weisen darauf hin, welche Vorbehandlung eventuell ihrer Methode vorauszugehen hat. *Tr.*

L. Schlein. Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für Denaturierungs-Holzgeist [4]). — Vf. zeigte durch Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für *Denaturierungs-Holzgeist*, daß, abgesehen von den verschiedenen Bestimmungen bezüglich der Farbe, alkalischen Rk., des Gehalts an Estern, sich eine ziemliche Übereinstimmung für die Zus. der beiden Marken ergibt. *Wt.*

Fritz Krüger. Über Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen" Methylalkohol [5]). — Vf. wies darauf hin, daß der von ihm zur Darst. von Formaldehyd verwendete *Methylalkohol* sich zeitweilig durch das Vorhandensein von *Cl-Verbb.* verunreinigt erwies. Er empfiehlt deshalb, unter die allgemeinen Lieferungsbedingungen für Methylalkohol auch die aufzunehmen, daß derselbe absolut frei von Cl-Verbb. sein muß. *Wt.*

Wilhelm Keller. Die Verarbeitung von Zuckerabfall auf Alkohol [6]). — Vf. bespricht die verschiedenen Bedingungen zur Erzielung eines

[1]) Amer. Chem. J. 24, 444—452. — [2]) Daselbst 21, 266; vgl. JB. f. 1899, S. 877. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 156; vgl. JB. f. 1899, S. 878. — [4]) Chemikerzeit. 24, 795—796. — [5]) Chem. Ind. 23, 91—92. — [6]) Deutsche Chemikerzeit. 15, 18.

hohen *Alkoholertrages* bei der Verarbeitung der Melasse, des Zuckerabfalls in den Zuckerfabriken, auf *Alkohol*. *Wt.*

F. Slater Price. Reaktion zwischen Äthylalkohol und Salzsäure [1]). — Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *Äthylalkohol* und Salzsäure zu bestimmen. Bei Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten stellte sich heraus, daß dieselben mit der Menge der angewandten Säure variieren. Die Konstanten (a) wurden nach der Gleichung berechnet: $a = (A - x)(B - x)/(C + x)(D + x)$, wobei A, B, C und D die Konz. des A., der Säure, des W. und des Esters bei Beginn der Rk. sind und x die Menge des bei erreichtem Gleichgewicht frisch gebildeten Esters. Bestimmungen wurden gemacht bei 77°, 99° und 129,5°. Der Wert von A nimmt ab, wenn der Betrag an Säure zunimmt. Die erzielten Resultate des Vfs. stimmen sehr gut mit der Gleichung: $dx/d\theta = k_1 (A - x)(B - x)^2 - k_2 (C + x)(D + x)(B - x)$, überein. k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der direkten und umgekehrten Rk., x die Beträge des nach der Zeit θ gebildeten Esters, und A, B, C, D bezeichnen wieder wie oben die Konz. des A. usw. Der katalytische Effekt der H-Ionen ist als proportional angenommen zur Menge $(B - x)$ der vorhandenen Säure. Die Werte von k_1 sind besonders dann richtig, wenn bei Beginn kein W. vorhanden ist; ist solches aber vorhanden, so nehmen die Werte von k_1 ab, wenn θ zunimmt. k_1 nimmt ferner ab, wenn die Konz. der Säure zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt stark mit der Temperatur zu, und diese Zunahme ist relativ größer als bei Einw. organischer Säuren auf A. *Bsch.*

E. Charon und Paix-Séailles. Über das Glycolmonojodhydrin [2]). — Als Bouttlerow und Ossokin auf *Glycolmonojodhydrin* $(CH_3)_2Zn$ bzw. $(C_2H_5)_2Zn$ einwirken ließen, gelangten sie zu sekundären Propyl- und Butylalkoholen und vermuteten deshalb, daß dem Jodhydrin die Formel einer Äthylidenverb. $CH_3 . CH<^{OH}_{J}$ zukommt. Inzwischen sind diese Derivate durch direkte Bindung von Hydraziden an Aldehyde gewonnen worden und haben sich als sehr unbeständige, selbst unter vermindertem Drucke nicht ohne Zers. destillierbare Körper erwiesen. Die von V. Meyer und Demuth einerseits und von L. Henry andererseits beobachtete Tatsache, daß bei Einw. von $NOOAg$ auf Monojodhydrin diprimäres Nitroäthanol, $CH_2NO_2 . CH_2OH$, entsteht, spricht wieder zugunsten der Formel $CH_2J . CH_2OH$ für das Jodhydrin. Um diesen Widerspruch aufzuklären, ließen Vff. auf das Jodhydrin wäss. KOH bzw. trockenes $Pb(OH)_2$ reagieren. Im ersten Falle entstand ein Gas, welches die Eigenschaften von Äthylenoxyd besaß, und neben diesem resultierte ein dem Aldolharz ähnliches Prod. Die Einw. von $Pb(OH)_2$ führte zu CH_3COH in nahezu theoretischer Ausbeute. Bei der von Bouttlerow und Ossokin beschriebenen Rk. entzieht $(CH_3)_2Zn$ zuerst HJ unter Bildung von Vinylalkohol, der dann Aldehyd gibt. Überschuß von $(CH_3)_2Zn$ liefert hierauf mit dem entstandenen Aldehyd den sekundären A. Außerdem entsteht durch Einw. von HJ auf $(CH_3)_2Zn$ Methan. Die von V. Meyer und Demuth beschriebene Rk.

[1]) Chem. News **82**, 265—266. — [2]) Compt. rend. **130**, 1407—1409.

ist ein einfacher Substitutionsprozeß. Nach L. Henry soll bei dieser Rk. noch eine flüchtige Säure, vermutlich CH_3COOH, entstehen, deren Entstehung auf eine sekundäre Rk. zurückzuführen sein wird, indem $AgNO_2$ auf eine kleine Menge gebildeten Aldehyd einwirkt. Versuche der Vff., bei denen durch Umsetzung des Jodhydrins mit NH_3, Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin entsprechende Aldehydverbb. (Hydrazone, Oxime) erwartet wurden, verliefen negativ, indem das Jodhydrin mit CH_3J reagierte. Monochlorhydrin wurde durch $Pb(OH)_2$ nicht angriffen. *Tr.*

Firma E. Merk in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton. [D.R.-P. Nr. 113719][1]. — Man erhält *Isopropylalkohol* und *Pinakon* durch elektrolytische Reduktion von Aceton in wäss. alkalischer oder besser saurer Lsg. Unter entsprechenden Bedingungen kann man aus 100 kg Aceton 40 kg Isopropylalkohol und 20 kg Pinakon erhalten. *Oett.*

E. Charon und C. Paix-Séailles. Über ein Zersetzungsprodukt eines Glycerindijodhydrins[2]. — Das durch Lösen von Jod in Allylalkohol entstehende *Glycerindijodhydrin*, $CH_2J.CHJ.CH_2OH$, gibt unter HJ-Verlust nach Hübner und Lellmann eine *Verb.* C_3H_5JO, deren wahre Natur von genannten Forschern nicht erkannt wurde. Diese weiße, bei 160° schm., in feinen Nadeln kristallisierende Verb. kann kein Epijodhydrin, $CH_2J{-}CH{-}CH_2$ (mit $\diagdown O \diagup$-Brücke), sein, da sie kein W. oder keine Säuren bindet. Ferner handelt es sich in der genannten Verb. auch nicht um einen der beiden jodierten Allylalkohole: $CHJ:CH.CH_2OH$ oder $CH_2:CJ.CH_2OH$, da die Verb. durch Chloride oder Anhydride von Säuren nicht esterifiziert wird. Es liegt vielmehr ein Para-*β-Jodpropionaldehyd*, $(CH_2J.CH_2.CHO)_3$, in der erwähnten Verb. vor, der aus dem zunächst entstehenden unbeständigen Vinylderivat $CH_2J.CH:CHOH$ sich bildet, indem die neben dem Aldehyd vorhandene HJ den ursprünglichen Aldehyd polymerisiert. Der polymere Jodpropionaldehyd red. Fehlingsche Lsg. nicht, verd. Säuren greifen ihn nicht an, konz. verharzen ihn unter Jod-Entw. Beim Erhitzen mit KOH entsteht Metacroleïn. *Tr.*

Einar Biilmann. Über die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid[3]. — Die Einw. von *Allylalkohol* auf Kaliumplatochlorid erfolgt nach der Gleichung: $C_3H_5OH + K_2PtCl_4 = KCl + Cl(C_3H_5OH)PtCl{=}ClK$. Wenn das hierbei sich bildende *Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid* sich auch nicht isolieren läßt, so gelingt doch der Nachweis, daß die Rk. auf solche Weise verlaufen ist, durch Behandeln des Einw.-Prod. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid mit Platodiamminchlorid. Man erhält dann *Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid*, $Pt[(NH_3)(NH_3)Cl : Cl.Pt(C_3H_5.OH)Cl]_2$, strohgelbe mikroskopische, verfilzte Nadeln, ziemlich ll. in W. Beim Umkristallisieren aus verd. HCl wird es zum Teil in *Magnussalz* umgewandelt. Auch die bei der Einw. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid entstehende Lsg. von Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid gibt beim Behandeln mit

[1]) Patentbl. **21**, 1348. — [2]) Compt. rend. **130**, 1631—1633. — [3]) Ber. **33**, 2196—2201.

Ammoniakwasser *Magnussalz.* Mit Alkaloidsalzen gibt die Lsg. des Kaliumplatosemiallylalkoholchlorids schwerl. oder unl. Niederschläge. *Cinchoninsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O\,[HCl_2Pt(C_3H_5 . OH)Cl]_2$, blaßgelbes, mikrokristallinisches Pulver. *Wt.*

Julius Sand und K. A. Hofmann. Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze [1]). — Bei der Einw. von Allylalkohol auf Mercurisalze in saurer Lsg. entstehen *Allenquecksilbersalze* von der allgemeinen Formel $X{-}Hg{-}C_3H_3$. Dieselben gehen beim Lösen in Alkalilaugen unter Aufnahme von W. in *Allylalkoholquecksilbersalze* von der allgemeinen Formel $X{-}Hg{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH$ über. Auffallend ist die hervorragende Beständigkeit dieser beiden Körperklassen gegen KCN, H_2S, J und JK. Sie werden nur durch starke HCl in der Hitze zers., aber der hierbei primär abgespaltene Allylalkohol wird sogleich weiter verändert. *Allenquecksilbersalze: Nitrat*, $NO_3{-}Hg{-}CH{=}C{=}CH_2$, aus Allylalkohol und Mercurinitrat in Ggw. von 20%iger HNO_3, große harte Kristalldrusen, so gut wie unl. in W. und den organischen Solventien. Läßt man Allylalkohol und Mercurinitratlsg. sehr lange stehen, so wird aus dem Filtrat des Allenquecksilbernitrats durch W. ein gelbstichiges, weißes *Nitrat*, $(NO_3{-}Hg)(HO{-}Hg)C_3H_4O$, gefällt, welches auf Zusatz von Alkalien schwarz wird. *Saures Sulfat*, $SO_4H{-}Hg{-}C_3H_3$, farblose Kristallkrusten. *Chlorid*, $HgCl_2 . 2\,Cl{-}Hg{-}C_3H_3$, weiße, flockige Masse. *Allylalkoholquecksilbersalze: Chlorid*, $Cl{-}Hg{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH$, feiner, weißer, kristallinischer Niederschlag. *Bromid*, $Br{-}Hg{-}C_3H_5O$, dichtes, schweres, weißes Kristallpulver. *Jodid*, $J{-}Hg{-}C_3H_5O$, feine Kristallflitter. *Cyanid*, $CN{-}Hg{-}C_3H_5O$, dicke, weiße Fällung. Die alkalische Lsg. des Allenquecksilbernitrats gibt mit H_2S ein sehr beständiges *Sulfid* und mit CO_2 ein *basisches Carbonat.* *Wt.*

E. Wagner junior. Über Allylmethylisopropylcarbinol [2]). — Um den noch fehlenden dritten theoretisch möglichen, ungesättigten, das Radikal Allyl enthaltenden A. von der Formel $C_8H_{15}OH$ zu erhalten, behandelte der Vf. Methylisopropylketon und Allyljodid mit Zn. Es wurde *Allylmethylisopropylcarbinol*, $\begin{matrix}C_3H_5\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C.OH$, farblose, bewegliche, terpentinähnlich riechende Fl., Sdp. 155,6° (korr.), $D.^{20}_{0}$ 0,85059, $D.^{20}_{20}$ 0,85168, in W. unl., erhalten. Durch Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lsg. wurde das entsprechende Glycerin, die *Dihydroxylverb. des Allylmethylisopropylcarbinols*, $\frac{C_3H_7}{CH_3}\!>\!C(OH).CH_2.CH\!<\!\frac{OH}{CH_2OH}$, dicke sirupartige Fl., ll. in A. und W., schwerer in Ä., gebildet. Beim Erhitzen des Glycerins mit Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° während 24 Stunden wurde der *Acetylester*, $C_8H_{15}(OC_2H_3O)_3$, gewonnen. Die Oxydation des Carbinols zur Methylisopropyläthylenmilchsäure konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden. *Lw.*

J. Bertram und J. Helle. Über Isofenchylalkohol [3]). — Vff. beschreiben von ihnen dargestellte Derivate des *Fenchylalkohols und*

---

[1]) Ber. 33, 1358—1364. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 794—797. — [3]) J. pr. Chem. [2] 61, 293—306.

Isofenchylalkohols. Der *Fenchylalkohol* wurde aus d-Fenchon durch Reduktion mit Na und A. dargestellt, derselbe durch Behandeln mit PCl_5 in P. Ä.-Lsg. und durch Eintragen des so gewonnenen Fenchylchlorids in siedendes Chinolin in *Fenchen* übergeführt und dieses durch Erwärmen mit einem Gemisch von Eisessig und 50%iger H_2SO_4 in den *Isofenchylalkohol* umgewandelt. *Fenchylalkohol* [1]), Sdp. 201 bis 202°, Smp. 45°, $D.^{15} = 0,8254$, $\alpha_D = -10,9°$. *Fenchylphenylurethan* mittels Phenylisocyanats, breite Nadeln oder Blättchen, Smp. 82 bis 82,5°. *Fenchylformiat*, $HCOOC_{10}H_{17}$, Fl., $Sdp._{40}$ 115°, $Sdp._{13}$ 84 bis 85°, $D.^{15} = 0,988$, $\alpha_D = -73° 14'$. *Fenchylacetat*, $CH_3COOC_{10}H_{17}$, Fl., $Sdp._{10}$ 87°, $D.^{15} = 0,972$, $\alpha_D = -63°21'$. *Fenchylbenzoat*, schwer flüchtiges, dickes, nicht erstarrendes Öl. *Fenchylphtalestersäure*, $C_6H_4(-COOH, -COOC_{10}H_{17})$, Smp. 145 bis 145,5°. *Ag-Salz*, $C_6H_4(-COOAg, -COOC_{10}H_{17})$, weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. *Fenchen*, Sdp. 154 bis 156°, $D.^{15} = 0,8660$ bis 0,8665. *Isofenchylalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, $Sdp._{13}$ 97 bis 98°, $D.^{15} = 0,9613$, $\alpha_D = -13° 44'$, erstarrt teilweise zu feinen, biegsamen Nadeln, Smp. 61,5 bis 62°, $D.^{15} = 0,8225$, $\alpha_D = -25,73°$. *Isofenchylphenylurethan*, Smp. 106 bis 107°. *Isofenchylacetat*, Fl., $Sdp._8$ 89 bis 90°, $D.^{15} = 0,9724$, $\alpha_D = -14° 46'$. *Isofenchylphtalestersäure*, Smp. 149 bis 160°. *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{16}$, durch Erhitzen des Isofenchylalkohols in Bzl.-Lsg. mit frisch geschmolzenem $ZnCl_2$, Sdp. 155 bis 156°, $D.^{17} = 0,8636$, $[\alpha]_D^{17} = +15° 46'$. Bei dem Übergange des Isofenchylalkohols zu dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ findet also ein Drehungswechsel statt. *Keton*, $C_{10}H_{16}O$, durch Oxydation des Isofenchylalkohols mit Chromsäuremischung, nicht erstarrende Fl., Sdp. 193 bis 194°, $D.^{15} = 0,950$, $\alpha_D = -8° 25'$, ist isomer mit dem gewöhnlichen Fenchon. Bei der Oxydation des Isofenchylalkohols findet also kein Drehungswechsel statt. *Ketonoxim*, $C_{10}H_{16}NOH$, kompakte, säulenförmige oder prismatische Kristalle aus A., Smp. 82°. Bei der Reduktion des Ketons mit Na in alkoh. Lsg. entsteht ein, eine ölige, nicht erstarrende Fl. darstellender Alkohol vom $Sdp._8$ 83 bis 84°, welcher anscheinend mit Phenylisocyanat nicht reagiert, dagegen beim Behandeln mit Phtalsäureanhydrid einen mit der Fenchyl- bzw. Isofenchylphtalestersäure nicht identischen sauren Phtalsäureester vom Smp. 110 bis 111° bildet. *Wt.*

Julien Flatau und Henry Labbé in Paris. Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol. [D. R.-P. Nr. 106494] [2]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 101549 [3]) kühlt man die Ligroinlsg. des Gemisches der sauren Phtalsäureester des *Geraniols* und *Citronellols* auf — 5° ab, bis sich der Phtalsäureester des Geraniols in Kristallen abzuscheiden beginnt. Die weitere Kristallisation bzw. neue Kristallisationen werden durch Einwerfen eines Kristalls des reinen Geraniolesters unterstützt. Statt der Ligroinlsg. kann man auch das ölige Gemisch der Ester mit einem Kristall des reinen Geraniolesters versetzen. *Oett.*

Marcel Delépine. Acetale einwertiger Alkohole [4]). — Die Verbrennungswärme von je 1 g der folgenden Verbb. wird bestimmt: von

---

[1]) Siehe auch Wallach, Ann. Chem. 284, 331; JB. f. 1895, S. 2055 ff. — [2]) Patentbl. 21, 155. — [3]) Daselbst 20, 168; vgl. JB. f. 1899, S. 878. — [4]) Compt. rend. 131, 684—686; Bull. soc. chim. [3] 23, 912—915.

Dimethylformal, $H_2C(OCH_3)_2$, zu 6077,8 cal., von *Diäthylformal*, $H_2C(OC_2H_5)_2$, zu 7429,1 cal., von *Dipropylformal*, $H_2C(OC_3H_7)_2$, zu 8205,1 cal., von *Diisobutylformal*, $H_2C(OC_4H_9)_2$, zu 8697,35 cal., von *Diisoamylformal*, $H_2C(OC_5H_{11})_2$, zu 9064,5 cal, von *Dimethylacetal*, $H_3C.CH(OCH_3)_2$, zu 6873,3 cal. und von *Diäthylacetal*, $H_3C.CH(OC_2H_5)_2$, zu 7872,2 cal. Aus diesen Werten werden die Verbrennungswärmen und Bildungswärmen der einzelnen Verbb. berechnet, dieselben entsprechen für die Formale den Gleichungen $C = n . 155,5 - 4$ und $F = n . 7,8 + 73$. Die Acetale geben etwas abweichende Werte. Die Differenz, welche in Beziehung auf die Homologie dieser thermischen Erscheinungen zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd besteht, verschwindet in den Acetalen. Die Bildung der Formale und Acetale ist wenig exothermisch. *Fro.*

A. Bienenthal. Über die Einwirkung des Glycerin-α-chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen [1]). — Äquimol. Mengen *Glycerin-α-chlorhydrin*, $OH.CH_2.CH(OH)CH_2.Cl$, und Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$, 8 Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt, geben eine gelbe zähe Masse, aus der *Triäthyl-$\beta\gamma$-dioxypropylammoniumchlorid*, $OH.CH_2.CH(OH)CH_2.N(C_2H_5)_3.Cl$, isoliert werden konnte. Mit feuchtem Ag_2O wurde die wäss. Lsg. des zugehörigen Hydroxyds als ätzende Fl. erhalten, welche Metallsalze zerlegt und beim Eindampfen *Triäthylamin* abspaltet. *Pikrat*, $C_9H_{22}O_2N.O.C_6H_2(NO_2)_3$, grüngelbe dicke Säulen, Smp. 114°. *Pt-Salz*, $(C_9H_{22}O_2N.Cl)_2PtCl_4$, monosymmetrische gelbe Tafeln, aus A., Smp. 215,5°. Tripropylamin und Glycerin-α-chlorhydrin geben bei sechsstündigem Erhitzen auf 140° *Tripropyl-$\beta\gamma$-dioxypropylammoniumchlorid*, $HO.CH_2.CH(OH).CH_2N(C_3H_7)_3.Cl$. *Pikrat*, $C_{12}H_{28}O_2N.[O.C_6H_2(NO_2)_3]$, kleine Säulen, Smp. 79 bis 80°. *Au-Salz*, $C_{12}H_{28}O_2NCl.AuCl_3$, gelbe Nadeln, Smp. 94 bis 95°. Aus Glycerin-α-chlorhydrin und N-Methylpiperidin bildet sich bei gelindem Erwärmen *Methyl-$\beta\gamma$-dioxypropylpiperidiniumchlorid*, $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.(CH_3).C_5H_{10}NCl$, Säulen aus A., die bei 229° sintern und bei 233 bis 234° schm. *Pt-Salz*, $(C_9H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$, gelbe dicke Prismen, Smp. 206 bis 207° unter Zers. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_9H_{20}O_2N.Cl + 5HgCl_2$, feste Kristalle aus A., Smp. 169 bis 170°. Aus Glycerin-α-chlorhydrin und Chinolin erhält man bei 6- bis 7stündigem Erhitzen auf 140° das *$\beta\gamma$-Dioxypropylchinoliniumchlorid*, $[HO.CH_2.CH(OH).CH_2]C_9H_7N.Cl$, Blättchen aus A., Smp. 170° unter Bräunung. Die stark alkalisch reagierende wäss. Lsg. des entsprechenden Hydroxyds färbt sich an der Luft kirschrot. *Pt-Salz*, $(C_{12}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4$, gelbe Täfelchen, Smp. 282 bis 283°. *Au-Salz*, $C_{12}H_{14}O_2N.ClAuCl_3$, amorpher roter Niederschlag, Smp. 100 bis 101°. *Hg-Doppelsalz*, $C_{12}H_{14}O_2N.Cl + 2HgCl_2$, durchsichtige Nadeln, Smp. 114 bis 115°. *Pikrat*, $C_{12}H_{14}O_2N.O.C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$, gelbe feste Kristalle, Smp. 120°. *Strychninglycerin-α-chlorhydrin*, $OH.CH_2CH(OH)CH_2.C_{21}H_{22}O_2N_2.Cl$, entsteht aus den Komponenten durch einstündiges Erhitzen mit wenig W. auf 190°. Säulen aus A., die bei 190° noch nicht geschmolzen waren. Die wäss. Lsg. des entsprechenden Hydroxyds färbt sich an der Luft kirschrot. *Pt-Salz*, $(C_{21}H_{22}O_2N_2Cl)_2.PtCl_4$, gelbe Nadeln aus A., Smp. 230°. *Au-Salz*, $C_{21}H_{22}O_2N_2Cl.AuCl_3$, orange Nadeln, Smp. 214°. *Pikrat*, $C_{21}H_{22}O_2N_2.O.C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$,

[1]) Ber. **33**, 3500—3506.

Säulen aus W., zers. sich bei 280°. *Hg-Doppelsalz*, $C_{21}H_{22}O_2N_2Cl + 2HgCl_2 + H_2O$, säulenförmige Kristalle aus A., Smp. 199°. Aus α-Pikolin, $C_5H_4 . N . CH_3$, und Glycerin-α-chlorhydrin wurde bei 140° ein *Additionsprod.* gebildet, dessen *Pt-Salz* annähernd der Formel $[C_5H_4N(CH_3)Cl.CH_2.CH(OH)CH_2.OH]_2PtCl_4$ entsprach. Aus *Chinin* konnte mit Glycerin-α-chlorhydrin kein Additionsprod. erhalten werden. *Bsch.*

Alois Fischer und Berthold Winter. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol [1]). — Bei einer 3 stündigen Einw. von 20%iger H_2SO_4 auf das von Apel und Tollens aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch Kondensation mit Kalk dargestellte *Pentaglycol*, $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, bei 200° entstehen 3 Verbb., nämlich *Methylisopropylketon*, *Isovaleraldehyd* und ein bei 180° sd. *Oxyd*, $C_{10}H_{20}O_2$, welches aus 2 Moll. Pentaglycol unter Austritt von 2 Moll. W. entstanden ist und die Konstitutionsformel $(CH_3)_2C(-CH_2-O-CH_2-, -CH_2-O-CH_2-)C(CH_3)_2$ besitzt. *Methylisopropylketon*, $C_5H_{10}O$, wasserhelle, leicht bewegliche, ketonartig riechende Fl., Sdp. 92 bis 93°, lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure und beim Behandeln mit Natriumbisulfit, wenn auch schwierig, eine Bisulfitverb. *Oxim*, gelbes Öl, Sdp. 157 bis 158°. *Isovaleraldehyd*, Sdp. 92°. *Oxyd*, $C_{10}H_{20}O_2$, farblose, lichtbrechende Fl., unl. in W., l. in A., Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig, Sdp. 180°, gab bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. Dimethylmalonsäure, farblose, glänzende Kristalle, Smp. 185°. Beim Behandeln mit rauchender HBr geht es in das Dibromid des Pentaglycols über, aus welchem durch Kochen mit W. wieder das Pentaglycol erhalten wird. *Wt.*

C. Harries. Über Citronellalacetal [2]). — Citronellal liefert mit methylalkoh. HCl 56 Proz., mit salzsaurem Formimidoäther 87 Proz. der Theorie an $C_{12}H_{24}O_2$. *Citronellaldimethylacetal*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(OCH_3)_2$, $Sdp._{12-13}$ 110 bis 112°, $D.^{11,5}$ 0,885. Auch *Citronellaldiäthylacetal* wurde dargestellt. *Fro.*

G. D. Davis. Die Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen [3]). — Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Gewinnung des *Glycerins* unter Angabe der einschlägigen Literatur. Er bespricht dann den gegenwärtigen Stand der Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen, die an das Glycerin zu stellenden Ansprüche in betreff der Reinheit, sowie die Ursachen, welche etwaige Verunreinigungen des Glycerins bewirken können. Um Rückstände und besonders unreine Fraktionen aufzuarbeiten, empfiehlt Vf. ein Verfahren, welches auf der Verwendung basischer Bleisalze beruht. *Bsch.*

Charles Sudre und Charles Victor Thierry in Paris. Verfahren zur Gewinnung des Glycerins aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung. [D. R.-P. Nr. 114492] [4]). — Die glycerinhaltigen Rückstände werden vor der Dest. des Glycerins im Vakuum bei gewöhnlichem Druck auf etwa 200° erhitzt, wobei die das Aufblähen verursachenden Stoffe ausgetrieben werden. *Oett.*

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 186—203. — [2]) Ber. **33**, 857. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 112—118. — [4]) Patentbl. **21**, 1519.

Heinrich Struve. Zur Kenntnis der Eigenschaften des Glycerins[1]). — Bei der Untersuchung der Eigenschaften des *Glycerins* fand Vf., daß das reinste *Glycerin* des Handels noch 6,2 bis 8 Proz. W. enthält. Das käufliche *Glycerin* verliert beim Trocknen unter der Luftpumpe nicht seinen gesamten Wassergehalt, sondern 1,52 Proz. W. bleiben zurück. Das möglichst entwässerte *Glycerin* ist überaus hygroskopisch und nimmt aus der umgebenden Luft nach und nach 17,46 Proz. W. auf. Bei der Dest. von *Glycerin* mit W. verflüchtigen sich zugleich mit den Wasserdämpfen kleine Mengen von *Glycerin*, welche Tatsache mit der Angabe von Gantter[2]) in Widerspruch steht. *Wt.*

Calixte Ferrier. Prüfen von Glycerinen[3]). — Handelsproben von *Glycerin* sollen die D. 1,240 besitzen und nicht mehr als $^5/_{1000}$ Asche oder unverbrennbare Stoffe enthalten. Den Aschengehalt bestimmt man für gewöhnlich so, daß man den Abdampfrückstand abbrennt und den kohlehaltigen Rückstand bis zum Verschwinden des C erhitzt. Da diese Manipulation leicht Verluste zur Folge hat, weil beim zu starken Erhitzen gewisse Salze sich verflüchtigen, so schlägt Vf. folgende Abänderung vor: Der kohlehaltige, schwammige, nach dem Abbrennen des Abdampfrückstandes verbleibende Anteil wird mit 5 bis 6 ccm W. digeriert und nach erfolgter Digerierung mittels Kapillarpipette die Fl. abgehoben. Diese Prozedur wiederholt man nochmals und verglüht dann den kohlehaltigen Rückstand, der, nachdem die l. Salze entfernt sind, sich leicht durch Calcinieren von C befreien läßt. Zu diesem Glührückstand gibt man schließlich den wäss. Salzauszug, verdampft die Fl. und erhitzt den Rückstand zur dunklen Rotglut. *Tr.*

Ferdinand Jean. Zur Bestimmung von Glycerin in Fetten und Seifen[4]). — Vf. hat das Verfahren von Laborde[5]) auf die Bestimmung des *Glycerins* in *Fetten* und *Seifen* übertragen. Man löst 10 g Seife in w. W., fällt mit einer konz. Zinksulfatlsg., filtriert in einen Kolben, wäscht mit w. W. aus und verdampft das Filtrat nach Zusatz von 10 Tropfen H_2SO_4 im Sandbade. Sobald die Fl. auf 2 bis 3 ccm eingedampft ist, gibt man 5 bis 6 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, setzt ein Kühlrohr von 50 cm Länge auf und erwärmt im Sandbade auf ungefähr 150°. Wenn die ausgeschiedene Kohle in Gestalt von Flocken in der Säure schwimmt, läßt man erkalten, gibt 5 ccm HCl 1 : 1 hinzu und erwärmt wieder bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ccm W. zu, kocht auf, filtriert und wäscht völlig aus. Die Kohle spritzt man in eine gewogene Platinschale, gibt einige Tropfen NH_3 zu, verdampft das W. und erhitzt den Rückstand bis fast zur Rotglut. Das Gew. der Kohle mit 2,5 multipliziert, gibt das *Glycerin* an. Zur Bestimmung des *Glycerins* in Fetten und Ölen verseift man 10 g Substanz mit alkoh. NaOH und verfährt mit der Seife in der angegebenen Weise. *Wt.*

Oskar Nagel. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren[6]). — Die Seifenunterlauge, welche nicht mehr als 0,5 bis 1 Proz. freies Alkali

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 95—99. — [2]) Daselbst **34**, 423; JB. f. 1895, S. 2890. — [3]) Monit. scientif. [4] **14**, II, 808. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 211—213; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 293. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. **4**, 76 u. 110; JB. f. 1899, S. 891. — [6]) Österr. Chemikerzeit. **3**, 207; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 356.

(als $NaOH$ berechnet) enthalten darf, wird zuerst mit H_2SO_4 neutralisiert, die Fl. filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck in zwei Konzentrationsgefäßen, und zwar im ersten auf 22⁰ und im zweiten auf 28⁰ Bé, konz. Bei dieser Konz. scheidet die Fl. den größten Teil der Salze aus. Man läßt die über der Salzmasse stehende Fl. ab und bringt erstere auf ein Vakuumfilter. Jetzt wird die Lauge bei 60 bis 65 mm Druck durch direkten Dampf von 9 atm. erhitzt, wobei das Glycerin mit den Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat wird im Vakuum bis zur D. 1,263 bis 1,265 eingedampft, nochmals mit Wasserdampf destilliert und nochmals konz. Das auf diese Weise gewonnene *Glycerin* entspricht in bezug auf D. und Cl-Gehalt allen Anforderungen der Dynamitfabriken. Es kann eventuell durch Behandeln mit Tierkohle wasserhell gemacht werden. *Wt.*

Otto Rosauer. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren [1]). — Bei seiner Kritik des Ruymbekeschen *Glycerinverfahrens* empfiehlt Vf., die Seifenunterlauge anstatt mit H_2SO_4 mit Oleïn zu sättigen und die gebildete Seife in der Seifenfabrik weiter zu verarbeiten. Weiter empfiehlt Vf., eine zweite Dest. des *Glycerins* zu vermeiden. Ein nach dem Ruymbekeschen Verfahren konz. Rohglycerin enthält noch 18 bis 20 und noch mehr Proz. anorganische Salze und schäumt infolgedessen bei der Dest., wodurch das Destillat verunreinigt und eine zweite Dest. erforderlich wird. Zur Verhütung des Überschäumens muß der Salzgehalt des Rohglycerins auf mindestens 10 Proz. herabgedrückt werden, was durch Zusatz von Ferrosulfat und Kalk zu der Lauge vor dem Eindampfen erreicht wird. Die von unl. $CaSO_4$ bzw. den unl. Kalkseifen abfiltrierte Glycerinlsg. liefert nach der Konz. im Vakuum unter Anwendung von mindestens 3 Kühlern bereits durch eine einmalige Dest. ein für die Dynamitfabriken genügend reines Glycerin. Schließlich schlägt Vf. vor, das im Vakuum abgeschiedene Salz nicht zu filtrieren, sondern zu centrifugieren, weil dadurch ein viel trockeneres Prod. erhalten würde. *Wt.*

Oskar Nagel. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren [2]). — Im Hinblick auf die von Rosauer [3]) an dem Ruymbekeschen *Glycerinverfahren* geübte Kritik zeigt Vf., daß die Neutralisation der Seifenunterlauge mit Oleïn unzweckmäßig ist, weil dabei eine völlig wertlose Seife erhalten wird. Bei der Neutralisation mit anorganischen Säuren werden auch ohne Anwendung von Ferrosulfat zufriedenstellende Resultate erzielt. Ein Überschäumen der Lauge tritt nicht ein, wenn dieselbe vorher auf 28⁰ Bé konz. ist. Ein gutes Vakuumfilter liefert ein ebenso trockenes Salz wie die Centrifuge. Mit Ausnahme derjenigen Anteile, welche sich in den ersten Vorlagen ansammeln, muß das *Glycerin* bei dem Ruymbekeschen Verfahren zum zweitenmal destilliert werden. *Wt.*

Alexander Petschnikow. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycerin, welches aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol er-

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 3, 295—296; Ref. Chem. Centr. 71, II, 356—357. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 3, 296; Ref. Chem. Centr. 71, II, 357. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 3, 295—296; siehe das vorstehende Ref.

halten wird[1]). — Bei der Dest. des reinen Glycerins, $\begin{matrix}CH_3\\(CH_3)_3C\end{matrix}\!>\!C(OH)$ $-CH_2.CHOH.CH_2OH$, welches aus *Allylmethyltertiärbutylcarbinol* erhalten wird, wurde ein in W. unl. Öl und ein flüssiges, in W. l. Prod. erhalten. Wurde das nicht ganz reine Glycerin destilliert, so bildete sich außer diesen zwei Prodd. noch eine kristallinische *Verb.* Die *in W. l. Verb.*, dickliche Fl., Sdp. 214 bis 215°, $D._0^0$ 0,9837, $D._0^{20}$ 0,9699, $D._{20}^{20}$ 0,9716, $D._4^{20}$ 0,96998, hat die Zus. $C_9H_{18}O_2$, d. h. des Glycerins — 1 Mol. H_2O. Theoretisch sind für eine solche Formel 3 isomere (α-, β- und γ-) Oxydalkohole oder 5 isomere ungesättigte Glycole möglich, von denen 2, welche die OH-Gruppe an der Doppelbindung enthalten, sich in Oxyaldehyd und Oxyketon hätten umlagern müssen. Die optische Untersuchung aber ergab, daß in der Verb. keine Doppelbindung enthalten ist, was auch dadurch bestätigt wurde, daß $KMnO_4$ und Br durch dieselbe nicht sofort entfärbt, ebenso wie ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. und CuO-Lsg. nicht verändert werden, was also sowohl gegen die ungesättigten Glycole, als auch gegen die Oxyaldehyd- oder Oxyketonformel spricht. Die Substanz kann also nur ein Oxydalkohol sein. Beim Erwärmen des Prod. mit Acetanhydrid auf 100° während 72 Stunden wurde der *Ester* $C_9H_{17}O.CO.CH_3$ erhalten, woraus hervorgeht, daß nur eine OH-Gruppe im Mol. vorhanden ist. Beim Erwärmen mit H_2O während 9 Stunden auf 150°, wobei eine Hydratation zum Glycerin erwartet wurde, blieb das Prod. unverändert. Mithin scheiden die Formeln für α- und β-Oxydalkohole aus und es bleibt nur die γ-Oxydalkoholformel übrig. Nun wurden bei der Oxydation des Prod. mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 tafelförmige Kristalle der *Verb.* $C_8H_{14}O_2$, Smp. 96 bis 98°, Erstarrungsp. 84 bis 82°, ll. in A. und Ä., schwerer in W., erhalten. Diese Kristalle sind nun identisch mit denjenigen, welche bei der Dest. des unreinen Glycerins erhalten wurden, welches als Verunreinigung β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure enthält. Diese Säure wurde in einem besonderen Versuche oxydiert und lieferte in der Tat dieselbe kristallinische Verb., aus der das *Ba-Salz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$, und das *Ca-Salz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$, erhalten wurden. Das K-Salz war sehr zerfließlich. Diese Kristalle sind also als *γ-Lacton* der Formel

CH——O
| >CO
$(CH_3)_3C$–CH–CH_2

aufzufassen. Die Entstehung dieses Lactons aber bei der Oxydation des Oxydalkohols läßt für den letzteren die Wahl zwischen den beiden Formeln:



d. h. zwischen einem γ- und δ-Oxydalkohol, unentschieden. — Das *in W. unl. Öl* kann auch durch Erwärmen des Glycerins aus dem Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhalten werden. Sdp. des Öles 200 bis 220°. Die analytischen Resultate sprechen dafür, daß das Öl ein Gemisch eines vollständigen Esters des Glycerins, der durch Ausscheiden von 3 Moll. H_2O aus 2 Moll. Glycerin entsteht,

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 780—794.

und eines unvollständigen Esters, welcher aus 2 Moll. Glycerin durch Verlust von 2 Moll. H_2O entsteht, $C_{18}H_{34}O_3 + C_{18}H_{36}O_4$, darstellt. Dafür spricht auch die Analyse des beim Erhitzen auf 100° während 9 Tage mit Acetanhydrid erhaltenen Essigesters, $C_{18}H_{34}O_3 + C_{18}H_{34}O_2(O.C_2H_3O)_2$. Beim Erhitzen des Öles mit H_2O im geschmolzenen Rohr auf 100°, dann auf 170° während 6 Stunden wurde der größte Teil des vollständigen Glycerinesters hydratisiert, was durch die Analyse des Acetylderivats bewiesen wurde. Die Oxydation des Öles mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 lieferte das oben beschriebene Lacton. *Lw.*

Max Bamberger und Anton Landsiedl. Erythrit in Trentepohlia Jolithus [1]). — Vff. wiesen das Vorkommen von *Erythrit*, $C_4H_{10}O_4$, in der *Trentepohlia Jolithus* genannten Alge nach. Sie erhielten denselben aus dem äth. Extrakt derselben in vollkommen wasserhellen Kristallen vom Smp. 118° (unkorr.). Aus dem Verdampfungsrückstande des äth. Extrakts erhielten sie einen braunen, lackartigen Körper und farblose Kristalle, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Bei der Dest. der Alge mit Wasserdämpfen wurde ein dickes, gelbes, äth. Öl erhalten, welches intensiv den charakteristischen Geruch der Alge besitzt. *Wt.*

L. Maquenne. Partielle Synthese des l-Erythrits [2]). — Nach Wohl verlieren die durch H_2O-Abspaltung aus den Glucosoximen entstehenden Nitrile unter der Einw. von Basen CNH und gehen in Aldehydzucker, niedere Homologe von dem Ausgangsmaterial, über. Vf. beschreibt nun in dieser Arbeit die Zwischenprodd., welche zum l-Erythrit führen, und führt von dem letztgenannten A. die hauptsächlichsten charakteristischen Eigenschaften an. *Xylosoxim* erhält man, wenn pulverförmige Xylose mit einer konz. alkoh. NH_2OH-Lsg. behandelt wird. Der Körper ist in der Kälte viscos, bei 100° halbflüssig, l. in W. und A., wird aus alkoh. Lsg. durch Ä. als Sirup gefällt. *Acetylxylonsäurenitril* erhält man aus dem vorgenannten Oxim beim Erhitzen mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid in Ggw. von wenig CH_3COONa. Weiße Blättchen, Smp. 81,5°, ll. in A., kaum l. in kaltem W., schm. in sd. W. *l-Erythroseacetamid* entsteht, wenn eine Lsg. des vorgenannten Nitrils im 12fachen Gew. NH_3 bis zur Sirupdicke eingedampft wird. Beim Stehen wird der erhaltene Sirup kristallinisch. Farblose Prismen, Smp. 166°, ll. in kaltem W., wl. in A., unl. in Ä. *l-Erythrit*, $C_4H_{10}O_4$. Zur Darst. dieses A. hydrolysiert man das Erythroseacetamid mit verd. H_2SO_4, sättigt hierauf mit Soda, konz. im Vakuum, red. die erhaltene Lsg. von Erythrose mit Na-Amalgam in schwach saurer Fl., um die isomerisierende Wirkung des Alkalis aufzuheben. Sobald Fehlingsche Lsg. nicht mehr red. wird, neutralisiert man, konz., nimmt mit A. auf und trennt das Rk.-Prod. vom Na_2SO_4 sowie Ammonsalzen, dampft die alkoh. Lsg. ein, nimmt von neuem mit absolutem A. auf, sättigt mit HCl und fügt Benzaldehyd zu. Das sofort abgeschiedene unl. Acetat des Erythrits wird nach längerem Stehen gesammelt und in alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 hydrolysiert, den Benzaldehyd treibt man mit Wasserdampf ab, neutralisiert, dampft ein und nimmt den Rückstand mit A. auf. Die konz. alkoh. Lsg. scheidet bald reine Kristalle von l-Erythrit ab. Derselbe bildet feine,

[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 452—454. — [2]) Compt. rend. 130, 1402—1404; Bull. soc. chim. [3] 23, 587—591.

glänzende Nadeln (aus A.) oder voluminöse Prismen (aus W.), ll. in W. und A., Smp. 88°, in 6%iger wäss. Lsg. $[\alpha]_D + 4,3^0$, in 1,5%iger alkoh. Lsg. — 15°. *Tr.*

Marcel Delépine. Acetale mehrwertiger Alkohole [1]. — Vf. bestimmt die Verbrennungswärme und die Bildungswärme der Formale und Acetale vom Glycol, i-Erythrit und d-Mannit. — *Methylenglycol*, $C_2H_4O_2:CH_2$, Sdp. 74,5, erhält man leichter als nach Trillat und Cambier durch 8stündiges Erhitzen von Paraformaldehyd mit Glycol in Ggw. von wenig HCl. Das *Diformal des Erythrits*, $C_4H_6O_4(CH_2)_2$, analog bereitet, kristallisiert direkt aus und sd. unzers. bei 198°. Das *Diacetal des Erythrits*, $C_4H_6O_4(CH.CH_3)_2$, Smp. 94,5 bis 95°, Sdp. 201°, ist bisher unbekannt und wird dargestellt, indem Erythrit in möglichst wenig HCl gelöst und mit Acetaldehyd versetzt wird. Die Verbrennungswärmen sind für *Glycolformal* 5530,9 cal., für *Glycolacetal* 6343,6 cal., für *Erythritdiformal* 5097,8 cal., für *Erythritdiacetal* 6023,0 cal., für *Mannittriformal* 4968,9 cal., für *Mannittriacetal* 5911,2 cal. Die aus diesen Zahlen berechneten Verbrennungs- und Bildungswärmen zeigen, daß die von der Homologie der Formale und Acetale hervorgerufene Differenz von 150 bis 152 cal. geringer als die gewöhnliche von 156 cal. ist. Die Bildungswärme wächst mit der Atomzahl der Alkohole. *Fro.*

Stefan Maximowitsch. Über den fünfatomigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol [2]. — Vf. führte das von B. Sorokin [3] dargestellte *Methyldiallylcarbinol* durch Oxydation mit $KMnO_4$ in einen fünfatomigen Alkohol von der Formel $C_8H_{13}(OH)_5$ über, welcher als *Tetrahydroxylderivat des Methyldiallylcarbinols* bezeichnet werden kann. Derselbe lieferte bei der Acetylierung ein *Tetraacetylderivat*, welchem kleine Mengen eines Pentaacetylesters beigemengt waren. *Alkohol*, $C_8H_{13}(OH)_5$, dicker, schwer beweglicher, nicht kristallisierender Sirup von süßem Geschmack, ll. in W. und A., fast unl. in Ä. *Tetraacetylverb.*, $C_8H_{13}(OH)(OC_2H_3O)_4$, dicker Sirup, ll. in A. und Ä., ziemlich ll. in W. *Wt.*

Stefan Maximowitsch. Ein fünfwertiger Alkohol aus dem Methyldiallylcarbinol [4]. — Bei der Oxydation von *Methyldiallylcarbinol* mit CrO_3-Gemisch und $KMnO_4$ erhielt Sorokin [5] CO_2, Essigsäure und β-Methyloxyglutarsäure. Vf. vermutete, daß sich diese Säuren durch die weitere Oxydation des zuerst erhaltenen fünfwertigen A. gebildet haben müssen, der nach folgender Rk. entstand: $CH_2{=}CH.CH_2.(CH_3)C.OH.CH_2{-}CH{=}CH_2 + O_2 + 2H_2O = CH_2OH.CHOH.CH_2.(CH_3)C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2OH$. Er versuchte daher diesen A. zu erhalten, was ihm auch bei Anwendung geringerer Mengen und verd. (1%iger) Lsg. von $KMnO_4$ gelang. Bei der Oxydation wurde mit Eisstückchen gekühlt. Der erhaltene A., *Tetrahydroxylverb. des Methyldiallylcarbinols*, $C_8H_{13}(OH)_5$, wurde von den sich daneben bildenden Säuren durch Behandlung mit Ä., in dem er fast ganz unl. ist, getrennt. Er ist ein dickflüssiges Öl, das weder beim Abkühlen, noch beim Stehenlassen während 2 Jahre erstarrt, von süßlichem Geschmack, in W. und A. l.

---

[1] Compt. rend. **131**, 745—747; Bull. soc. chim. [3] **23**, 915—917. — [2] J. pr. Chem. [2] **62**, 295—300. — [3] Ann. Chem. **185**, 169; vgl. JB. f. 1876, S. 355. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 61—65. — [5] Daselbst **9**, 16; **11**, 388; JB. f. 1877, S. 1073; f. 1879, S. 361.

Um seine Wertigkeit festzustellen, wurde der A. mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Der erhaltene Essigester ist eine dicke farblose Fl., ll. in W., A. und Ä., die, wie die Bestimmung der Acetylgruppen beweist, den *Tetraacetylester*, $C_{18}H_{13}OH(O.COCH_3)_4$, mit einer geringen Menge beigemischten Pentaacetylesters, darstellt. *Lw.*

M. Hoehnel. Das Vorkommen von Dulcit in der Rinde von Evonymus artropurpureus [1]). — In der genannten Rinde ist nicht, wie bisher angenommen wurde, Mannit, sondern *Dulcit*, $C_6H_{14}O_6$ (Smp. 188°), enthalten, der durch sein Hexaacetylderivat (Smp. 170°), sowie durch seine Umwandlung in Schleimsäure als solcher identifiziert wurde. *Tr.*

Alkoholische Getränke.

Wein. — Maximilian Ripper. Beiträge zur Chemie des Weines und der Weinanalyse [2]). — Diese Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Aldehyde und ihrer Verbb. im *Weine.* Um auf Aldehyde zu prüfen, destilliert Vf. aus 200 ccm Wein 20 ccm ab und prüft das Destillat mit salzsaurem Phenylhydrazin, Guyons Reagens, mit Phenylendiaminchlorhydrat, ammoniakalischer Ag-Lsg., Resorcin und HCl. Alle genannten Reagenzien gaben die für Aldehyde und Ketone charakteristischen Rkk. Ob die Aldehyde als solche im Wein vorhanden sind, ist unentschieden, möglicherweise bilden sie sich beim Erhitzen des Weines oder sie treten als Spaltungsprodd. auf. Um den Aldehyd quantitativ zu bestimmen, titriert Vf. 50 ccm Wein nach Zusatz von 5 ccm H_2SO_4 (1 : 3) mit $^1/_{50}$ n-Jodlsg. in Ggw. von Stärke bis zur bleibenden Blaufärbung. Alsdann gibt man zu 50 ccm Wein 50 ccm $^1/_{50}$ n-$KHSO_3$-Lsg. und läßt das Ganze in einem verkorkten Kolben $^1/_4$ Stunde stehen. Nach dieser Zeit fügt man 5 ccm H_2SO_4 (1 : 3) hinzu und titriert mit $^1/_{50}$ n-Jodlsg. zurück. Die $KHSO_3$-Lsg. wird vorher gegen Jodlsg. titriert. Zieht man die für 50 ccm Wein nötige Jodmenge von derjenigen ab, die 50 ccm Wein nach Zusatz von 50 ccm $KHSO_3$ verbrauchten, und zieht diese Differenz von der Jodmenge ab, die 50 ccm $KHSO_3$ für sich allein benötigten, so gibt die letztgenannte Differenz die der Aldehydmenge entsprechende Jodmenge an. Der Aldehyd wird zweckmäßig auf CH_3COH berechnet. Beim Ausbau des Weines gehen die Aldehyde mit eiweißhaltigen Prodd. Verbb. ein. Wiederholtes Abstechen des Weines bringt ihn mit neuem O in Berührung. Ein sehr geringer Tl. A. wird zu Aldehyd oxydiert. Neu gebildeter Aldehyd verbindet sich mit N-haltigen Bestandtln. zu unl. Verbb., die ausfallen. Sind sämtliche eiweißhaltigen Prodd. beseitigt, so bleiben die Aldehyde im Wein zurück, der Wein wird firnig, er altert. *Tr.*

Fr. Bolm. Bemerkungen zur Weinanalyse [3]). — Vf. bespricht zunächst die Bestimmung des spez. Gew. und des A. Da die käuflichen Pyknometer selten bis zur Marke 50 g W. fassen (Fehler + 0,04), so

---

[1]) Pharm. Zeitg. 45, 210—211. — [2]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 3, 26—34; Ref. Chem. Centr. 71, 1, 437. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 667—676.

verfährt der Verf. bei Bestimmung der D. wie folgt: Angenommen, das Pyknometer fasse bei 15° 49,9673 g W., leer wiege es 17,4872 g, mit Wein gefüllt 67,1415, so beträgt die

$$D. = \frac{67,1415 - 17,4872}{(49,9673 + 17,4872) - 17,4872} = 0,99373.$$

Das mit W. von 15° bis zur Marke gefüllte Pyknometer wiegt 49,9673 + 17,4872 = 67,4545 g. Zieht man hiervon 50 g ab, so erhält man 17,4545 (korrigierte Tara des Pyknometers). Letztere Zahl wird für ein 50 g fassendes Pyknometer in Rechnung gesetzt, das leer 17,4545 g wiegt. Wir erhalten demnach Pyknometer + Wein 67,1415, Pyknometer leer 17,4545, Differenz 49,6870, $D. = \frac{49,6870}{50} = 0,99374$. Vf. weist ferner darauf hin, daß der Wasserinhalt sowie das Gewicht von geaichten Pyknometern durch längeren Gebrauch sich nicht verändern. Bei der Extraktbestimmung soll man die Fl. nach Vf. so weit eindampfen, bis sie beim Neigen der Schale sich nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit in Bewegung setzt. Beim Trocknen des Extraktes muß man auf die Gleichheit der angewendeten Trockenzellen, sowie der kleinen Zugöffnungen acht haben. Auch empfiehlt sich die Verwendung von Trockenschalen zum Wägen des hygroskopischen Extraktes. Zur Bestimmung der Mineralbestandteile verkohlt man am besten in der schräg gestellten Schale unter zeitweiligem Drehen das Extrakt und behandelt den Rückstand mit einer Lsg. von CO_2 in W. In einer Tabelle ist der Weinsäuregehalt für den Verbrauch von $^1/_3$ n-Lauge zusammengestellt. Bei der Zuckerbestimmung im Weine hat sich die Überführung des Cu_2O in CuO bewährt. *Tr.*

Ernst Kramer. Chemische Untersuchungen der Weinsorten von Krain [1]). — Vf. suchte durch eine lange Reihe von Weinuntersuchungen die sogenannten Grenzwerte der *Weine* von *Krain* festzustellen. Es wurden bestimmt: spez. Gew., A., Extrakt, freie und flüchtige Säuren, Zucker, Asche, Phosphorsäure und Glycerin, das Verhältnis von A. zu Glycerin und wurde außerdem Zustand, Farbe, Geschmack und Geruch der *Weine* geprüft. *Wt.*

F. Tretzel. Zur Bestimmung der Medizinalweine [2]). — Medizinalweine sollen nicht mehr als 10 bis 11 Vol.-Proz. Weingeist und 0,44 bis 0,55 Proz. Säure enthalten. Ferner ist ein erheblicher Gehalt an CH_3COOH und SO_2 unstatthaft. Konservierungsstoffe (Salicylsäure, Borsäure, Fluorverbb.), sowie Saccharin sind in Krankenweinen zu verwerfen. *Süßweine* weisen viel unvergorenen Zucker, 15 bis 20 Proz. A., zuweilen auch viel CH_3COOH auf. *Beerenweine* sind für Kranke nicht geeignet, da sie reich an Säuren sind. *Tr.*

J. Wortmann. Untersuchungen über das Umschlagen der Weine [3]). — Nach Vf. zeigten trübe Flaschenweine, deren Trübung durch kleine eckige Körperchen bedingt war, lebhafte Molekularbewegung. Es liegen Inhaltskörper der Hefezellen und Degenerations-

[1]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 3, 447—455; Ref. Chem. Centr. 71, II, 220. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 414. — [3]) Weinbau und Weinhandel 1899; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1311.

prodd. des Hefeplasmas vor. Schleierartige feine Trübung des *Weines* rührt von Plasmakörnchen toter Hefezellen her. Schönen der Weine beseitigt diesen Übelstand nicht, wohl aber Umgären. Vermieden wird ein solches Übel, wenn man nur vollständig vergorene Weine, die hefearm sind und bleiben, auf die Flasche bringt. Den Grund, warum Hefezellen im Weine absterben, ohne daß die Membranen gelöst werden und ihr Inhalt den Wein trübt, konnte Vf. nicht ermitteln. *Tr.*

R. Meissner. Neuere Untersuchungen über das Zähwerden der Weine [1]). — Wie schon Wortmann beobachtet hat und was vom Vf. neuerdings bestätigt wird, kann das Zähwerden von *Most* und *Wein* sowohl durch Bakterien als auch durch echte Sproßpilze (Schleimhefen) bedingt sein. Sproßpilze zeigen ausgesprochenes O-Bedürfnis, im Moste mit 5 Proz. A. können sie sich noch vermehren, ihr Wachstum wird erst bei 6 Proz. A. vermindert, desgleichen durch Gerbsäure. Ohne weiteres kann man Most und Weine nicht zähe machen, da die Bedingungen, die eine Entw. der Pilze zulassen, noch unbekannt sind. *Tr.*

F. Carpentieri. Über die Bestimmung der Trockensubstanz der Weine mit einigen densimetrischen Methoden [2]). — Die von Houdart vorgeschlagene Methode liefert zu niedrige, die von Laszolò zu hohe Resultate. Berechnet man aber die mit dem Oenobarometer von Houdart gewonnenen Resultate mit den von de Cillis bearbeiteten Tabellen, so erhält man praktisch brauchbare, wenn auch noch immer etwas niedrige Werte. Ähnliches gilt von den mit der Chiaromonteschen Modifikation der Laszolò-Methode erhaltenen Werten. *Wt.*

Jules Wolff. Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind [3]). — Vf. führt die Erscheinung, daß die Bestimmung des zuckerfreien Extraktes in Süßweinen, wie er gefunden, oft unwahrscheinliche Resultate gibt, darauf zurück, daß bei zuckerreichen *Weinen* (20 bis 25 g Zucker in 100 ccm Wein) die Zuckerbestimmung mit großen Multiplikationsfehlern behaftet ist und zu hoch ausfällt. Zur Vermeidung dieser Fehler vergärt Vf. den von A. befreiten Wein mit Bierhefe und analysiert den vergorenen Wein dann in der üblichen Weise. *Wt.*

Em. Viard. Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind [4]). — Nach dem Vorschlage von Wolff [5]) soll die Bestimmung des Extraktes erst nach der Vergärung des Zuckers vorgenommen werden. Die von demselben mitgeteilten vergleichenden Extraktsbestimmungen vor und nach der Vergärung zeigen auffälligerweise teils eine Zunahme, teils eine Abnahme des zuckerfreien Extraktes, während lediglich eine Zunahme zu erwarten war. Denn bei der Gärung würden auf 100 Tle. Zucker etwa 3 Tle. Glycerin, 0,64 Tle. Bernsteinsäure und 1,00 Tl. Cellulose, Fett u. a. ge-

---

[1]) Ber. über die Verhandl. des 17. deutschen Weinbau-Kongr. Trier 1899, S. 104—113; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 218. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **33**, 341—356; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1216. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 133—134; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **3**, 235—237; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 1109. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 252—254; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 446. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 133—134; siehe das vorstehende Referat.

bildet, so daß unter Berücksichtigung von Verdunstungsverlusten auf mindestens 3 g Zunahme zu rechnen war. Vf. glaubt die Ursache der Schwankungen in dem ermittelten Extrakt ebenfalls nur auf Fehler bei der Zuckerbestimmung zurückführen zu müssen, die aber bei genauer Innehaltung der in Vfs. Buch „Traité général de la vigne et des vins", S. 487, gegebenen Fällungsvorschriften vermieden werden. *Wt.*

L. Magnier de la Source. Zur Bestimmung des Weinsteins in Weinen [1]). — Bei der Bestimmung des *Weinsteins* in *Weinen* nach der Methode von Berthelot und Fleurieu scheidet sich der *Weinstein* schnell ab, wenn einer seiner Komponenten in erheblichem Überschuß vorhanden ist, dagegen nur unvollkommen bei annähernd gleichwertigem Gehalt an Weinsäure und Kali. Daher ist stets ein Überschuß von einem der Komponenten anzuwenden, entweder von Kali, wenn die Weinsäure, von Weinsäure, wenn Kali vollständig bestimmt werden soll. Sehr zu empfehlen ist der Zusatz des Kalisalzes in Form von KBr (etwa 0,05 g), von dem auch ein großer Überschuß nichts schadet. Arbeitet man unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln, so stimmen die Ergebnisse dieser Methode mit derjenigen vom Vf. [2]) überein. *Wt.*

Ed. Delle. Der Nachweis von Stärkezucker im Wein [3]). — Vf. weist darauf hin, daß das Verfahren von Tony-Garcin teils einen sicheren Schluß, teils beachtenswerte Verdachtsmomente liefert, wenn in einem *Wein Stärkezucker* vorhanden ist. Man schüttelt 100 ccm *Wein* in einem gut verschließbaren Gefäße mit 30 g Tierkohle und filtriert nach ungefähr 2 Stunden. Ein normaler, ausgegorener Wein dreht alsdann im Polarimeter höchstens + 13'. Dreht der mit Tierkohle behandelte Wein bei einem Gehalt von weniger als 2 g reduzierendem Zucker im Liter vor und nach der Inversion mehr als + 13', so ist die Ggw. von *Stärkezucker* erwiesen. Bei größerem Zuckergehalt wird der Beweis unsicher. *Wt.*

X. Rocques. Polarimetrische Bestimmung von Zucker im Wein [4]). — Vf. weist auf den Einfluß hin, den Bleiessig auf die optischen Eigenschaften der *Lävulose* bzw. des *Invertzuckers* ausübt. In alkalischer Lsg. wird, wie auch schon Swoboda und Pellet erkannt, das Drehungsvermögen durch Pb-Salze stark vermindert, kann sogar in Rechtsdrehung umschlagen. Ohne Einw. sind Pb-Salze in saurer Lsg. Man soll deshalb beim Klären des *Weines* nur so viel Bleiessig verwenden, daß eine saure Rk. bestehen bleibt. *Tr.*

X. Rocques. Polarimetrische Bestimmung von Zucker im Wein [5]). — A. vermindert, proportional seiner Stärke, das Drehungsvermögen des Invertzuckers, nicht aber dasjenige des Rohrzuckers. Durch A. wird die optische Aktivität der Dextrose wenig, die der Lävulose stark beeinflußt. A. darf daher bei der Polarisation des Weines nicht anwesend sein. Im Liter Fl. lassen sich Dextrose (x) und Lävulose (y)

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 281—285; Ref. Chem. Centr. 71, II, 692. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 3, 37; JB. f. 1898, S. 946 f. — [3]) Rev. intern. falsif. 13, 131—132; Ref. Chem. Centr. 71, II, 744. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 182—186; Ref. Chem. Centr. 71, II, 69. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 216—219; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291.

aus der Polarisation (R) in Kreisgraden und der Menge (P) des gewichtsanalytisch bestimmten red. Zuckers ermitteln.

$$x = \frac{R + m \, . \, P}{0{,}106 + m}, \; y = P - x \, . \, m = \frac{\alpha_D \, . \, l}{v},$$

worin α_D das spezifische Drehungsvermögen der Lävulose unter Berücksichtigung der Temperatur ist, $l = 2$ (Länge des Polarisationsrohres), $v = 1000$ (Vol. der Fl.). m hat für 10^0 den Wert 0,1916, für 15^0 0,1860, für 20^0 0,1748, für 25^0 0,1692. Diese Werte erhält man mit der Formel für α_D von Jungfleisch und Grimbert. *Tr.*

H. Pellet. Zur Bestimmung reduzierender Zucker durch Wägung des ausgeschiedenen Kupfers als Kupferoxyd [1]). — Bezugnehmend auf eine Notiz von Bolm teilt Vf. mit, daß er diese Wägungsform schon 1890 vorgeschlagen. Um die Wirkung red. Gase auszuschließen, sollte man nur in einer Muffel oxydieren. Vf. arbeitet gegenwärtig eine Reduktionsmethode aus, die sich auf die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker anwenden läßt. *Tr.*

F. Carpentieri. Über den Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum Wein [2]). — Vf. schlägt eine neue Methode zum Nachweis des Zusatzes *freier* H_2SO_4 *zum Wein* vor, welche auf der Bestimmung des Verhältnisses Asche zu H_2SO_4 basiert. Dies Verhältnis erniedrigt sich bei Zusatz von freier H_2SO_4, sei es, daß dieselbe bei der Gärung, sei es, daß sie nachher zugesetzt wurde, sei es auch, daß sie zur Verdeckung des vorherigen Zusatzes von W. zugesetzt wurde. Das fragliche Verhältnis ist auch niedriger bei mit H_2SO_4 versetzten Weinen, als bei normal gegipsten Weinen. Sind die Weine vor der Behandlung mit H_2SO_4 entsäuert worden, so kann das Verhältnis Asche zu H_2SO_4 nicht mehr zum Vergleich mit unverfälschtem Wein dienen. Ist die Entsäuerung durch Kalisalze vorgenommen, so kann vielleicht ein Vergleich der l. und unl. Alkalinität der Asche verfälschter und nicht verfälschter Weine von Vorteil sein; ist dagegen die Entsäuerung durch Ca-Verbb. bewirkt, so wird auch dieser Weg keine sicheren Anzeichen der Verfälschung liefern. *Wt.*

Francesco Lopresti. Einfache Methode zum Nachweis des Alauns im Wein [3]). — Zum Nachweise des *Alauns*, welcher dem *Wein* zugesetzt wird, um ihn entweder vor Erkrankungen zu schützen, oder um kranken Wein zu verbessern, konzentriert Vf. 50 ccm Wein auf $^1/_3$ des Vol., entfärbt mit Tierkohle, neutralisiert das Filtrat genau mit KOH oder NaOH, füllt auf 50 ccm auf und prüft die Lsg. mit einigen Tropfen frisch bereiteter Campecheholztinktur. Ist der Wein frei von *Alaun*, so erscheint die Lsg. orangegelb, ist dagegen *Alaun* vorhanden, so färbt sie sich violett oder blau. *Wt.*

J. Ferreira da Silva. Über eine Fehlerquelle bei der Untersuchung von Salicylsäure in Weinen [4]). — Da gewisse portugiesische *Weine* neuerdings als mit *Salicylsänre* versetzt erklärt worden sind, so

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 180—181; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 68. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **33**, 307—340; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1216. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. **33**, 373—377; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1216. — [4]) Compt. rend. **131**, 423—424; Bull. soc. chim. [3] **23**, 795—796.

hat Vf. eine Anzahl portugiesischer Weine auf Salicylsäure geprüft, indem er den angesäuerten Wein entweder mit einem Gemisch gleicher Tle. Ä. und P.Ä. oder mit Ä. ausschüttelte. Die erstgenannte Methode gab mit $FeCl_3$ immer ein negatives Resultat. Bei der zweiten Methode wurde die Ä.-Ausschüttelung nach Pellet, Grobert und Baudrimont geprüft. Hierbei resultierte eine schwach rosa oder violettrote Färbung, durch welche Spuren von Salicylsäure vorgetäuscht werden könnten. Es scheinen gewisse portugiesische Weine einen in Ä. eingehenden Stoff zu enthalten, der mit Salicylsäure viel Ähnlichkeit hat und mit $FeCl_3$ eine der Salicylsäure-Rk. ähnliche Rk. bei Verwendung eines großen Wein-Vol. gibt. *Tr.*

H. Pellet. Eine Fehlerquelle beim Nachweis von Salicylsäure in Wein [1]). — Ferreira da Silva [2]) hat nachgewiesen, daß durch Ä. ebenso wie durch P.Ä., jedes allein genommen, aus *Wein* unter Umständen eine Substanz ausgeschüttelt wird, welche die *Salicylsäurerk.* gibt, ohne daß *Salicylsäure* vorhanden wäre. Die fragliche Substanz ist aber in einer Mischung gleicher Voll. Ä. und P.Ä. unl. Die Extraktion des *Weines* darf daher nur mit einem solchen Gemisch vollzogen werden. Auch die Methode Pellet-de Grobert ist hierin abzuändern. *Wt.*

F. Wirthle. Über den Nachweis von Saccharin im Wein und Bier, wenn dieselben keine Salicylsäure enthalten [3]). — Vf. verfährt zur Ausführung des *Saccharin*-Nachweises im *Wein* folgendermaßen: 100 ccm *Wein* werden in einer Schale auf etwa 20 ccm eingedampft, der Rückstand in einen Scheidetrichter gespült, mit H_2SO_4 stark angesäuert und die Fl. dreimal mit je 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wird in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert, etwa 10 ccm einer 0,5 %igen NaOH-Lsg. hinzugegeben, umgeschüttelt und der Ä. hierauf abdestilliert. Der Rückstand wird in einem kleinen Porzellanschälchen eingedampft und die Masse dann unter Zusatz von ungefähr 1 g NaOH im Lufttrockenkasten langsam auf 215° C erhitzt und die Temperatur 1/4 Stunde zwischen 210 und 220° erhalten, wobei das Thermometer so in den Trockenkasten eingesetzt sein muß, daß dasselbe vom 37. Grad an über den Korkstopfen außen hinausragt. Die erkaltete Schmelze wird mit warmem W. aufgenommen, mit H_2SO_4 vorsichtig angesäuert und mit Ä.-P.Ä. extrahiert. Der Abdampfungsrückstand der äth. Lsg. wird mit einigen ccm W. aufgenommen und tropfenweise mit stark verd. $FeCl_3$-Lsg. versetzt. Nach diesem Verfahren gaben Weine, welche in 100 ccm 1 mg Saccharin enthielten, mit $FeCl_3$ eine sehr schöne Violettfärbung, und man ist auch imstande, auf diesem Wege im *Biere* noch 1 mg *Saccharin* in 100 ccm nachzuweisen. *Wt.*

A. Sanna Pintus. Über eine schnelle Methode zum Nachweis von Abrastol im Wein [4]). — Man versetzt einige ccm *Wein*, der in der Kälte mittels Tierkohle entfärbt ist, mit dem gleichen Vol. von N_2O_3 enthaltendem $Hg(NO_3)_2$, welche Lsg. durch Lösen von 100 g Hg in 97 ccm

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 418—421; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1293—1294. — [2]) Compt. rend. 131, 423—424; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Chemiker-Zeit. 24, 1035. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 33, 274—277; Ref. Chem. Centr. 71, II, 596.

HNO_3 von 42° Bé und Vermischen der Lsg. nach dem Erkalten mit 35 ccm W. hergestellt wird. Bei Ggw. von *Abrastol (Asaprol)* tritt sofort Gelbfärbung ein. Vorher muß man sich noch von der Abwesenheit künstlicher Farbstoffe im Wein überzeugen, welche in größeren Mengen den Nachweis des *Abrastols* stören. *Wt.*

L. Torré. Zur Färbung des Weines [1]). — Da bei französischen Rotweinen vom Handel eine intensive Färbung vorgenommen wird, empfiehlt Vf. den vom Most zu kaum $^2/_3$ ausgenutzten, in den Trestern verbleibenden, natürlichen Traubenfarbstoff zu gewinnen und zur Auffärbung des *Weines* zu benutzen. Den intensivsten Farbauszug erhält man aus den Trestern nach dem Verfahren von Debouno. Nach Abzug des Mostes überläßt man die Trester 6 bis 10 Tage sich selbst, übergießt sie dann mit etwas Weißwein und erhält dadurch eine Fl., welche ungefähr 17 mal so stark gefärbt ist wie ein schöner Petit-Bouschet. *Wt.*

Zoltán v. Vámossy. Ist Phenolphtaleïn ein unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen von Tresterweinen? [2]). — Vf. stellte durch Versuche fest, daß die von L. Liebermann zur Kenntlichmachung von *Tresterweinen* empfohlene latente Färbung derselben mit *Phenolphtaleïn* (1 g auf 100 l Wein) ohne jede Besorgnis vorgenommen werden kann, da das *Phenolphtaleïn* in dieser Menge auf den menschlichen Organismus gänzlich wirkungslos zu nennen ist. *Wt.*

Truchon. Ein neuer Farbstoff für Rotweine [3]). — Neuerdings hat man einen „*Toulouser Rot*“ genannten Farbstoff in Rotweinen beobachtet. Derselbe ist aus einem gelben, blauen und roten Körper zusammengesetzt und läßt sich auf die übliche Weise nachweisen. Zu seinem Nachweis bringt man 50 ccm *Wein* in eine Porzellanschale, säuert mit 2 ccm H_2SO_4 (1 : 10) an, bringt ein Stück Wolle hinein und kocht genau 5 Minuten. Die Wolle wird dann sofort ausgewaschen. Bei Ggw. des Farbstoffs ist sie lebhaft erdbeerfarben, bei nicht gefärbtem Wein schwach schmutzig graurot gefärbt. *Wt.*

J. Bellier. Ein neuer Weinfarbstoff und der Nachweis von Orseille, Cochenille, Phytolacca und des Farbstoffs der roten Rübe im Wein [4]). — Vf. machte darauf aufmerksam, daß in letzter Zeit mit einem *Orseillerot* genannten Farbstoffe aufgefärbte *Rotweine* in den Handel gebracht werden. Zur Fällung solcher Farbstoffe bedient Vf. sich des Albumins oder eines möglichst schwach ammoniakalischen, entfetteten Kaseïns. Der abfiltrierte Niederschlag wird ausgewaschen, zwischen Filterpapier möglichst ausgedrückt und noch feucht mit A. von 85 bis 87° und 3 bis 4 Proz. NH_3 ausgeschüttelt. Die alkoh. Lsg. wird in der Porzellanschale zur Trockne gebracht, der Rückstand in W. gelöst, das Eindampfen wiederholt und der Rückstand nun mit A. von 95° extrahiert. Es wurde so aus dem fraglichen Wein eine schön rote alkoh. Lsg. und ein in A. unl., dagegen in W. l. blauer Rückstand erhalten. Der verwendete Farbstoff war ein Gemisch von *Orseille* und

---

[1]) Rev. intern. falsif. 13, 132—135; Ref. Chem. Centr. 71, II, 747. — [2]) Chemikerzeit. 24, 679—680. — [3]) Ann. Chim. anal. appl 5, 292—293; Ref. Chem. Centr. 71, II, 691—692. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 407—413; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1296—1297.

Indigocarmin. Zum Nachweise von *Orseille, Cochenille, Phytolacca* und dem *Farbstoffe der roten Rübe* kann folgendes Reagens dienen: 40 g $(NH_4)_2SO_4$ und 20 g HgO werden mit wenig W. erwärmt, bis die Masse weiß wird, dann auf 100 ccm verd.; 10 ccm Wein mit 1 ccm des Reagens gekocht und filtriert. *Orseille* und *Cochenille* geben ein rotes, *Phytolacca* und der *Roterübenfarbstoff* ein farbloses oder gelbliches Filtrat. *Wt.*

Branntwein. — Emile Barbet in Paris. Verfahren zur Herstellung aromatischen Branntweins aus vergorenen Würzen. D. R.-P. Nr. 114481 [1]). — Die aus möglichst reinem Zucker oder Stärkemehl hergestellten Würzen werden vor der Vergärung mit organischer Säure angesäuert. Die vergorene Würze wird in geschlossenen Gefäßen auf 60° und darüber unter Druck erhitzt, wobei man in die heiße Würze Gärungskohlensäure einleitet. Hierauf wird destilliert und der *Branntwein* einer künstlichen Alterung mit Wärme unterzogen. Die beim Einleiten der Gärungs-CO_2 in die heiße Würze unter Druck zum Teil entweichenden leicht flüchtigen Prodd. werden kondensiert und dem fertigen Branntwein zugesetzt. *Oett.*

F. Sauer in Wandsbeck. Verfahren zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 110484] [2]). — Die mit H_2O_2 vermischte alkoh. Fl. wird der Einw. von Induktionsströmen ausgesetzt, wodurch die in der Fl. befindlichen Verunreinigungen oxydiert und in aromatische Verbb. übergeführt werden sollen. *Oett.*

C. A. Crampton und F. D. Simons. Nachweis fremder Farbstoffe in Spirituosen [3]). — Der Nachweis basiert auf der Unlöslichkeit der im *Caramel und Pflaumensaft* enthaltenen Farbstoffe in Ä., während die färbenden Prinzipien des Eichenholzes größtenteils in Ä. l. sind. Zur Ausführung der Methode benutzen Vff. eine Bürette, die oben eine tropftrichterartige Erweiterung besitzt und eine Marke für ein bestimmtes Vol. (25 ccm) trägt. 50 ccm der zu untersuchenden Fl. werden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird mit W. in eine 50 ccm haltende Meßflasche gespült, mit 25 ccm absol. A. versetzt und mit W. auf 50 ccm aufgefüllt. Man mischt, bringt 25 ccm der Mischung in den beschriebenen App., schüttelt sie mit 50 ccm Ä. und läßt $^1/_2$ Stunde stehen. Die untere Schicht wird durch Zusatz von W. wieder auf das ursprüngliche Vol. (25 ccm) gebracht, nach dem Umschütteln abgelassen und dann im Tintometer mit den noch restierenden 25 ccm der ursprünglichen Lsg. verglichen. Wurden auf diese Weise weniger als 36,4 Proz. der ursprünglichen Farbe entfernt (Maximum für natürlich gefärbte Spirituosen 51,1 Proz.; Mittel 41,7 Proz.), so sind fremde Farbstoffe zugegen. *Bsch.*

Bier. — Paul Kropf in Chicago. — Gärverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisierung desselben unter Vermeidung einer Nachgärung. [D. R.-P. Nr. 106487] [4]). — Durch die in üblicher Weise hergestellte, mit Hefe versetzte Bierwürze wird noch vor Beendigung der Hauptgärung in geeigneter Weise 4 bis 6 Stunden lang

---

[1]) Patentbl. **21**, 1557. — [2]) Daselbst, S. 710. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 810—813. — [4]) Patentbl. **21**, 100.

ein Strom ozonisierter Luft gepreßt. Das eventuell filtrierte *Bier* wird hierauf carbonisiert. Durch die ozonisierte Luft werden bei gleichzeitiger Unterdrückung der Gärung die Vorgänge der Eiweiß- und Hopfenharzabscheidung, sowie der Bildung der im Bier nötigen aromatischen Substanzen in erheblich kürzerer Zeit als bisher vollendet. *Oett.*

August Müller in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien kohlensäurehaltigen Getränkes aus Bier oder anderen vergorenen Flüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 114744][1]). — Die betreffende Fl. wird im Vakuum bei gleichzeitigem Durchleiten eines indifferenten Gases (z. B. CO_2) bei niederer Temperatur zum Sieden gebracht. Die erhaltene alkoholfreie Extraktlsg. wird hierauf unter Ausschluß der Luft mit CO_2 gesättigt. *Oett.*

Demichel. Die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen und die Berechnung der Dichte von Bierstammwürzen[2]). — Vf. untersuchte die Einflüsse, welche bei Verwendung von *Aräometern* die Einstellung des Meniskus beeinflussen, insbesondere bei alkoh. Spindelungen. Hierbei können schon unwägbare Substanzmengen als Beimischung durch Beeinflussung der Oberflächenspannung der Fl. den Grad des Eintauchens der Spindel ganz merklich verändern, so z. B. genügt dazu das Öffnen einer Ätherflasche in der Nähe der zu spindelnden alkoh. Fl. Ablesungen auf $^1/_{10}{}^0$ Genauigkeit sind schon durchaus unsicher. Eine Teilung der Skala in $^1/_5$ Grade und Schätzung der Zehntel ist völlig ausreichend. Da für amtlich geeichte Alkoholometer ein Fehler von 0,1° gestattet bleibt, bei der Ablesung selbst wiederum ein Fehler von 0,1° unterlaufen kann, so können sie bei der Spindelung der alkoh. Destillate seitens verschiedener Beobachter bis auf 0,4° steigen, entsprechend 0,27° *Bierstammwürze.* Da nun bei der Spindelung der Destillationsrückstände die gleiche Fehlermöglichkeit besteht, so können Differenzen bis 0,54° Stammwürze gefunden werden. Deshalb müßte eine Abweichung um diese Größe gestattet bleiben. *Wl.*

E. Jacobsen in Charlottenburg. Verfahren zur Geschmacksverbesserung unvergorener Auszüge aus Getreidemalz durch Behandlung derselben mit Wasserstoffsuperoxydlösungen. [D. R.-P. Nr. 107500][3]). — Unvergorene Auszüge aus *Malz* werden, mit geringen Mengen einer H_2O_2-Lsg. versetzt, 1 Stunde stehen gelassen, hierauf $^1/_2$ Stunde gekocht, von dem ausgeschiedenen Eiweiß abfiltriert und die Lsg. eingedampft. *Oett.*

C. G. Bohm in Fredersdorf a. d. Ostbahn. — Verfahren zur Vorbereitung des Maischgutes in Brauereien durch Waschen, Weichen und Naßschroten in kontinuierlichem Betriebe. [D. R.-P. Nr. 110227][4]). — Das *Malz* wird in kontinuierlichem Gange gewaschen, dann in einem zweiten Behälter mit temperiertem W. geweicht und hierauf durch die Naßschrotmühle in den Vormaischbottich gebracht. *Oett.*

Leonhard Joseph in Köln a. Rh. Verfahren der elektrischen Behandlung von wachsendem Getreide bei der Malzbereitung. [D. R.-P. Nr. 109913][5]). *Oett.*

---

[1]) Patentbl. **21**, 1583. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 205—208; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 355—356. — [3]) Patentbl. **21**, 322. — [4]) Daselbst, S. 822. — [5]) Daselbst, S. 710.

Y. Kozai. Chemische und biologische Untersuchungen über Sakebereitung [1]). — In dieser Abhandlung wird die Technik der *Sake*bereitung besprochen. Dieselbe besteht in der Darst. des Koji (Pilzmalzes), des Moto (der Hefe), der eigentlichen Gärung und dem Pressen, Klären und Pasteurisieren. Die Pilzflora der Kojikörner besteht aus Bakterien, Schimmel- und Sproßpilzen. Das Kojienzym (Aspergillus Oryzae) vermag aus Stärke, Dextrin, Melitriose, Saccharose und Maltose Glucose zu bilden, Inulin und Lactose verändern es nicht. Schon ein Gehalt von 2 Proz. A. wirkt schädlich auf das Enzym, doch erlischt seine Aktivität erst bei 28 Proz. A. Da der A.-Gehalt der Sake nie über 18 Proz. beträgt, so scheint das Enzym während des Prozesses der Sakebereitung wirksam zu bleiben. Vf. konstatierte in vielen Kojiproben einen weißen Schimmelpilz, der an den von Lindner beschriebenen Pilz Sachisia suaveolens erinnert, geringe Gärkraft besitzt, Saccharose, Raffinose, Dextrose, Fructose und Maltose vergärt, Rhamnose, Lactose, Trehalose und Melicitose aber nicht angreift. Die zu den Sproßpilzen zählende Sakehefe vergärt Saccharose, Maltose, d-Mannose, d-Fructose, Glucose und Methylglucosid leicht, schwieriger Trehalose und d-Galactose, hingegen Lactose und Rhamnose nicht. Melibiose wird nicht hydrolysiert, Melitriose in Melibiose und Fructose gespalten. Bei 60° wird die Hefe in 5 Minuten getötet, gegen das Eintrocknen ist sie widerstandsfähig. Im Koji kommen ferner zwei Kahmhefen, eine Torula- und eine rote Hefe vor. Versuche, bei denen zur Sakebereitung reine Hefe Verwendung fand, verliefen günstig. Für die Sakebereitung ist die Pasteurisierung von Wichtigkeit. Um eine Sakehefe zu gewinnen, züchtet man Reinkulturen, indem man hierbei von der im Moto vorwaltenden Heferasse ausgeht. *Tr.*

Äther und Ester.

Wladimir Sagrebin. Über die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther [2]). — Über diese Arbeit ist bereits früher [3]) aus anderer Quelle berichtet worden. *Tr.*

G. Ambühl. Ein neuer Apparat zur Ätherdestillation [4]). — Aus einem gewöhnlichen, mit Kork bzw. Kautschuk verschlossenen Destillierkolben wird man nie einen absolut reinen Äther, der keinen Rückstand hinterläßt, erhalten können. Vf. beschreibt einen für diese Zwecke sehr geeigneten *Ätherdestillationsapp.*, den er bereits 1896 auf der schweizerischen Landesausstellung in Genf demonstriert hat und welcher bei der Firma J. G. Cramer, Zürich, zu haben ist. Vorlegeröhrchen, Kühler und Ansatzbogen sind bei dem App. aus einem Stück, welches mit dem Kolben durch Quecksilberverschluß verbunden werden kann. Trocknet man den Ä. über Na oder $CaCl_2$, so erhält man bei der Dest. aus diesem App. völlig wasserfreien Ä., der ohne Rückstand verdunstet. *Bsch.*

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II, 6, 385—405. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 34, 149—156. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 19—27; vgl. JB. f. 1899, S. 278. — [4]) Chemikerzeit. 24, 464.

A. Baeyer und V. Villiger. Über Diäthylperoxyd [1]). — Es ist den Vff. gelungen, das Peroxyd eines A., nämlich *Diäthylperoxyd*, $C_4H_{10}O_2 = C_2H_5.O.O.C_2H_5$, herzustellen. Um dasselbe zu erhalten, schüttelt man 210 g Diäthylsulfat und 250 g H_2O_2 (12%ig) unter allmählichem Zusatz von 360 g 50%iger KOH, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen soll. Es entweicht O. Wenn kein H_2O_2 mehr nachweisbar ist, säuert man mit verd. H_2SO_4 an und unterwirft die Fl. der fraktionierten Dest. Die bei 55 bis 75° sd. Fraktion enthält das Diäthylperoxyd. Bei 75 bis 100° geht A. neben unverändertem Diäthylsulfat und einer noch nicht rein erhaltenen Substanz über, vermutlich *Äthylhydroperoxyd*, $C_2H_5.O.OH$. Die Fraktion zwischen 55 bis 75° wird mit W. und NaOH gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und wiederholt fraktioniert. Der größte Anteil zeigt den $Sdp._{710}$ 63 bis 64°. Ausbeute an Diäthylperoxyd etwa 50 Proz. der Theorie. Das *Diäthylperoxyd* ist eine farblose Fl. vom Geruch des Bromäthyls, Sdp. 65°, $D.^{15}_4$ 0,8273. Es verhält sich inaktiv gegen $KMnO_4$, CrO_3 und Titanschwefelsäure, scheidet aus KJ kein J ab und bräunt Pyrogallol erst nach längerem Stehen. Aktiver O = 1 At. pro 1 Mol $C_4H_{10}O_2$. Eigenartig sind die Verbrennungserscheinungen des Diäthylperoxyds. Bei Annäherung eines auf 250° erhitzten Thermometers brennt es schnell und ohne Geräusch ab. Nähert man in einer CO_2-Atmosphäre der Fl. einen heißen Kupferdraht, so verschwindet dieselbe nach Entfernung des Drahtes sehr schnell ohne Geräusch, ohne Lichtentw. und ohne ins Sieden zu geraten. Es liegt hier ein Fall einer *verlangsamten Explosion* vor. Als Verbrennungsprodd. treten dabei auf Formaldehyd, CO und C_2H_6. Die Tatsache, daß bei der Reduktion des Diäthylperoxyds mittels Zn und Eisessig A. entsteht, spricht für die Formel $C_2H_5.O.O.C_2H_5$ und gegen die Formel $(C_2H_5)_2O:O$, nach welcher in diesem Falle Ä. entstehen müßte. Die Vff. bevorzugen daher auch nach Analogieschlüssen für H_2O_2 die HO.OH, gegenüber der neueren mit vierwertigem O. *Bsch.*

V. Zunino. Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen. II. Mitteilung [2]). — *Glycerindiisopropyläther*, $C_9H_{20}O_3$, aus Epichlorhydrin, 10%iger KOH und Isopropylalkohol. Geruchlose gelbliche Fl., $D.^{15}$ 0,917, Sdp. 112 bis 113°. *Tertiärer Dibutyläther*, $C_{11}H_{24}O_3$, aus Epichlorhydrin, KOH und Trimethylcarbinol vom Smp. 28°. Farblose Fl., $D.^{15}$ 0,921, Sdp. 209 bis 210. *Glycerindihexyläther*, $C_{15}H_{32}O_3$, aus Gärungshexylalkohol vom Sdp. 150° dargestellt. Gelbliche Fl. von stechendem Geruch, $D.^{15}$ 0,987, Sdp. 180°. *Glycerindioctyläther*, $C_{19}H_{40}O_3$, gelbliche Fl. von stechendem Geruch, $D.^{15}$ 0,990, Sdp. 224°. *Glycerindibenzyläther*, $C_{17}H_{20}O_3$, schwach aromatisch riechende Fl., $D.^{15}$ 0,918, Sdp. 157 bis 158°. Entsteht, wenn man Epichlorhydrin mit KOH langsam erwärmt und tropfenweise Benzylalkohol zufügt. Sonst kann leicht Kaliumbenzoat und Toluol gebildet werden. *Bsch.*

E. W. Biron. Über die Verseifung von Salpetersäureäthylester durch Wasser [3]). — Im Gegensatz zu Millon [4]) fand Vf., daß Äthylnitrat in W. l. ist. Bei gewöhnlicher Temperatur enthält die gesättigte wäss.

---

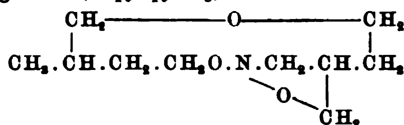
[1]) Ber. **33**, 3387—3393. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 309—311. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 656—667. — [4]) Ann. Chem. **47**, 373.

Lsg. 1 Proz. des Esters, bei 84,5° 1,65 g Ester in 100 g W. Die Löslichkeit in 100 g W. zwischen 55 und 85° wird durch die Formel ausgedrückt: $2,2239 - 0,03642\,t + 0,0003512\,t^2$. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Ester außerordentlich langsam verseift, bei Temperaturen aber, die nicht weit von 100° entfernt sind, ist die Verseifungsgeschwindigkeit meßbar. Infolge der geringen Löslichkeit und Verseifungsgeschwindigkeit des Esters kann man die Versuche in Ggw. eines Überschusses von $C_2H_5NO_3$ ausführen, was eine konstante Konz. des Esters ermöglicht. Durch Integration der Differentialgleichung der Geschwindigkeit und Entw. der logarithmischen Funktion in eine Reihe erhielt Vf. die Gleichung: $X = x_0 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3 + \cdots$, wo X die Menge der gebildeten HNO_3, x_0 die Menge HNO_3 zu Beginn des Versuchs, ϑ die Zeit, $a, b, c, \ldots$ bestimmte Funktionen von k_1, der Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit des Esters durch W., und k_2, der Konstanten der Beschleunigung, welche die Rk. durch freie HNO_3 erhält. Bleibt man beim Glied $b\vartheta^2$ stehen, was den Beobachtungsfehlerquellen entspricht, und nimmt man als Einheit der Konz. die normale an, so hat man $k_1 = 0,004246$ und $k_2 = 0,0135$. Daraus folgt, daß 1 n-HNO_3 Äthylnitrat 4,17 mal schneller als reines H_2O verseift. Indem er dieses Resultat mit den Angaben Ostwalds für die Verseifung des Methylacetats vergleicht, bei dem Essigsäure 4- bis 5 mal schneller als H_2O verseift und starke Säuren, HNO_3, HCl, HBr, mehr als 1000 mal so schnell als H_2O, kommt der Vf. zum Schluß, daß auf die Größe der Beschleunigung der Rk. des H_2O mit Estern das Verhältnis der Stärke der Säure des Esters und der Säure, welche als Katalysator wirkt, von Einfluß ist und nicht bloß die Stärke des Säurekatalysators allein maßgebend ist. *Lw.*

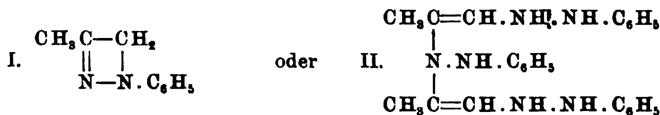
J. Kissel. Über die Reaktion zwischen den Salpetrigsäureestern mit Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorwasserstoff (in alkoholischer Lösung). Fortsetzung [1]). — In Fortsetzung seiner früher [2]) veröffentlichten Arbeit teilt Vf. jetzt mit, daß die Behandlung des Esters $C_{15}H_{30}O_3$, welcher als Hauptprod. der Rk. zwischen Salpetrigsäureamylester, C_2H_5OH und HCl erhalten wurde, mit HJ gezeigt hat, daß in ihm, wenigstens zum Teil, ein Ester der Formel $C_{12}H_{24}O_3$ vorhanden ist, der sich von ersterem dadurch unterscheidet, daß statt einer C_5H_{11}-Gruppe eine C_2H_5-Gruppe vorhanden ist. Nachträglich teilt er noch mit, daß die Fraktion Sdp.$_{12}$ 165 bis 168°, $D.^{17}_{0}$ 0,9129 und M (nach Traube) 258,8 und die Fraktion Sdp.$_{35}$ 195 bis 201°, $D.^{19}_{0}$ 0,894 und M 253,5 hat. Um ein einheitliches Prod. zu erhalten, untersuchte Vf. die Rk. zwischen Salpetrigsäureisoamylester und Isoamylalkohol bei Ggw. von HCl (in isoamylalkoh. Lsg.). Es wurde dabei so wie in der schon zitierten Arbeit verfahren. In dem Teile des Prod., welcher mit H_2O-Dampf flüchtig war, wurde eine Verb. von der Zus. $C_{10}H_{22}O_2$ isoliert, die wahrscheinlich ein Isoamyläther eines Äthylenglycols ist. Als Hauptprod. der Rk. wurde ein Ester erhalten, für dessen Struktur, da er nicht mehr, wie früher vermutet

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 390—419. — [2]) Daselbst **28**, 882; JB. f. 1896, S. 668.

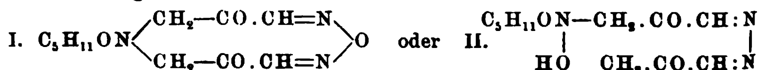
wurde, als neutraler Isoamylester der Oxyvaleriansäure, $(CH_3)_2CH.CH(O.C_5H_{11})COOC_5H_{11}$, betrachtet werden kann, die Wahl zwischen den Formeln: I. $(CH_3)_2C(OH).CH(O.C_5H_{11})CH_2(O.C_5H_{11})$, Isoamylester des dreiwertigen Isoamylalkohols, oder II. $(CH_3)_2CH.CH(O.C_5H_{11})CH(OH).OC_5H_{11}$, Isoamylester des Oxydhydrats, das dem Isovalerianaldehyd entspricht, übrig bleibt. Die Bildung der Säure bei der Behandlung der alkoh. Lsg. des Esters mit wäss. KOH-Lsg. oder metallischem Na schließt die Formel I aus und macht II wahrscheinlicher, wenn sie auch nicht ganz stimmt. Oxydiert man den Ester vorsichtig mit $KMnO_4$, so entsteht eine Säure, $C_{12}H_{24}O_4$, die als $(CH_3)_2C(O.C_5H_{11})CH(OC_2H_5)COOH$ zu betrachten ist und von welcher das *Ag-Salz*, $C_{12}H_{23}O_4Ag$, und das *Ca-Salz*, $(C_{12}H_{23}O_4)_2Ca$, dargestellt wurden. Oxydiert man noch weiter, so entsteht aus dem Ester Isovaleriansäure neben einem nicht näher untersuchten Ester, $Sdp._{40}$ 123 bis 125°, und einer ohne Zers. selbst im Vakuum nicht destillierbaren Säure. Neben dem Hauptprod. der Rk. bildet sich noch eine N-haltige *Verb.*, $C_{10}H_{19}NO_3$, deren Struktur wahrscheinlich:



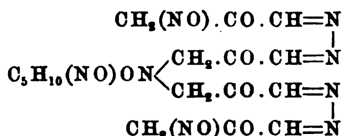
ist. Sie wird aus alkalischer Lsg. durch Hg- oder Cu-Salz gefällt. Nach langem Stehen im Exsiccator wird sie zu einem braunen, dicken, fast unbeweglichen Sirup. Die Rk. zwischen Salpetrigsäureisobutylester und einer alkoh. Lsg. von HCl bei Ggw. von Äthylalkohol gab als Hauptprodd. die *Ester* $C_{10}H_{22}O_3$ $\left(\text{wahrscheinlich } (CH_3)_2C(O.C_4H_9)CH<^{OH}_{OC_2H_5}\right)$ und $C_{12}H_{24}O_4$ $\left(\text{wahrscheinlich } O<^{CH_2}_{CH_2}>C(O.C_4H_9)CH<^{OH}_{O.C_4H_9}\right)$. Daneben wurde noch eine *Säure* beobachtet, deren Ca-Salz, in W. schwer l., der Zus. $[(CH_3)_2C(O.C_4H_9)CO_2]_2Ca$ entspricht. Aus Aceton, Isoamylsalpetrigsäureester und HCl in äthylalkoh. Lsg. entsteht eine *Verb.*, $C_8H_{16}O_2$, $Sdp._{25}$ 140 bis 142°, $Sdp._{55}$ 157°, welche als *Isoamylester des Acetonalkohols*, $CH_3COCH_2.O.C_5H_{11}$, anzusprechen ist. Mit Phenylhydrazin gibt sie körnige Kristalle, Smp. 147°, für welche die Formeln:



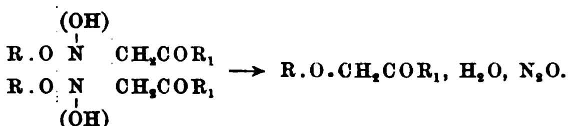
denkbar sind. Wahrscheinlicher ist Formel II. Es wurden noch Fraktionen vom $Sdp._{15}$ 160 bis 165° und $Sdp._{12}$ 177 bis 181° isoliert, die wahrscheinlich als $C_5H_{11}O.CH_2.CO.CH_2.O.C_5H_{11}$ zu betrachten sind. Die alkalischen Lsgg., welche beim Behandeln der Reaktionsprodd. mit NOOH erhalten werden, enthalten auch hier einen amorphen, braunen, hygroskopischen, N-haltigen Stoff, dessen *Hg-Verb.* wahrscheinlich die Zus. $C_{11}H_{19}N_3O_4HgCl_2.2HgCl$ besitzt. Für diese N-Verb. sind zwei Formeln möglich:



Wahrscheinlicher ist II, denn bei der Einw. von HNO_2 entsteht eine *N-reiche* Verb., der vielleicht die Struktur zukommt:



Aus Methylpropylketon, Salpetrigsäureisoamylester und HCl in äthylalkoh. Lsg. wurden N-freie Prodd. nicht isoliert, sondern als Hauptprod. tritt die *Verb.* $C_{10}H_{19}NO_3$, Sdp.$_{15}$ 165 bis 170°, auf, der wahrscheinlich die Struktur $CH_2(OH).CO.CH_2.CH_2.CH{=}N.OC_5H_{11}$ zukommt. Daneben wurde noch eine Fraktion, Sdp.$_{25}$ 204 bis 212°, isoliert, deren Zus. $C_{10}H_{25}N_3O$ entspricht und die eine *Hg-Verb.* von der Formel $C_{10}H_{25}N_3OHgCl_2.HgCl$ gibt. Aus den alkalischen Lsgg. wurde noch eine amorphe, braune, stark hygroskopische *Verb.* erhalten, deren Zus. der Formel $C_{20}H_{33}N_5O_9$ entspricht. Ihre *Hg-Verb.* hat die Zus. $C_{20}H_{33}N_5O_9.HgCl_2.2HgCl$. Vf. nimmt an, daß alle diese Rkk. sich nach folgenden Gleichungen abspielen. Zuerst tritt eine H_2O-Abspaltung ein, und zwar entweder nach 1. $RO.NO + 2CH_3R_1 = RON<{CH_2R_1 \atop CH_2R_1} + H_2O$ oder 2. $RO.NO + CH_3R_1 = RON{=}CHR_1 + H_2O$. Daneben kann noch eine aldolartige Kondensation stattfinden: 3. $R.O.NO + CH_3R_1 = R.O.N(OH).CH_2R_1$. Die ersten beiden Fälle liefern substituierte Hydroxylamine, der dritte Oxyhydroxylaminderivate. Die entstehenden Ester sind als sekundäre Prodd. aufzufassen, welche durch Zers. oder Umlagerung der zuerst entstehenden N-Derivate gebildet werden, nach dem Schema:

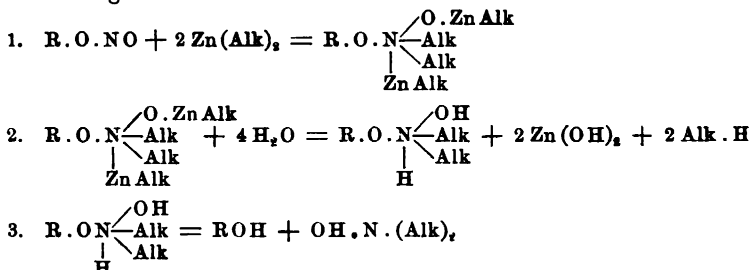


Vf. glaubt, daß sich diese Versuche zu einem Verfahren zur Darst. mehratomiger einbasischer Säuren oder ihrer Ester werden ausarbeiten lassen können. *Lw.*

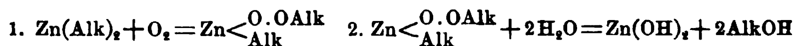
J. J. Bewad. Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen [1]). — Zweck dieser Arbeit ist das Studium des Verhaltens von C-N-Verbb., welche oxydierten N enthalten, zu Zn-Alkylen. Zuerst wurden in dieser Beziehung die Salpetrigsäureester und Nitroparaffine untersucht. Die Rk. wurde in äth. Lsg. unter Kühlung — zuerst mit fließendem W., dann bei gewöhnlicher Temperatur — durchgeführt. Für die Vollendung der Rk. ist sehr viel Zeit — mehrere Monate — notwendig. *Bei der Rk. der Zn-Alkyle mit Salpetrigsäureestern* wurden Prodd. erhalten, welche bei der Zers. mit H_2O außer dem $Zn(OH)_2$ und einem Grenzkohlenwasserstoff, der dem Radikal des Zn-Alkyls entspricht, noch gesättigte Alkohole liefern, von denen einer derjenige ist, dessen HNO_2-Ester verwendet wurde, während der andere dem Radikal des Zn-Alkyls entspricht; ferner entstehen

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 420—454 u. 455—544.

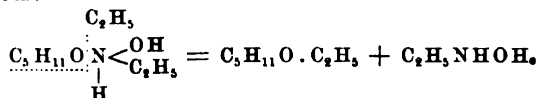
β-bisubstituierte Hydroxylamine, in denen an Stelle der H-Atome die Radikale des Zn-Alkyls getreten sind. Die Vorgänge lassen sich wahrscheinlich durch folgendes Schema erklären, wenn auch die intermediären Prodd. nicht gefaßt werden konnten.



Dieses Schema erklärt die Entstehung aller bei der Rk. erhaltenen Prodd., bis auf den A., welcher dem Radikal des Zn-Alkyls entspricht. Dieser bildet sich wahrscheinlich als Nebenprod., indem ein Teil des Zn-Alkyls oxydiert wird, so daß die Rkk. stattfinden:

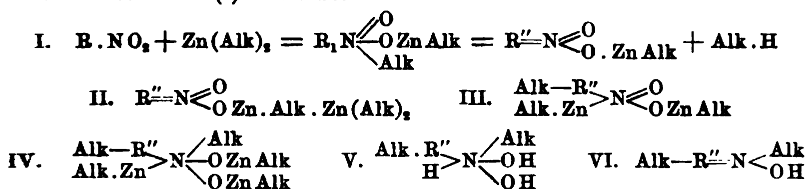


1. *Salpetrigsäureisopropylester und Zinkäthyl.* Die Rk. war nach vier Monaten vollendet. Beim Zers. mit W. schied sich $Zn(OH)_2$ ab und es entwich Äthan. Neben Äthyl- und Isopropylalkohol bildete sich *β-Diäthylhydroxylamin*, $(C_2H_5)_2N.OH$, sehr flüchtige Fl., $Sdp._{10}$ 40,5 bis 41°, $Sdp._{757}$ 132 bis 132,5°, erstarrt in einer Kältemischung zu einer kristallinischen Masse, Smp. — 3°, $D._0^0$ 0,8853, $D._0^{20}$ 0,867, wl. in W., leicht in organischen Solventien. Von seinen Salzen wurden dargestellt: *HCl-Salz*, $C_4H_{11}NO.HCl$, Smp. 72 bis 73°, und das *Oxalat*, $(C_4H_{11}NO)_2 . C_2H_2O_4$, Smp. 134 bis 138°. Durch Reduktion der Base mit Zn und H_2SO_4 entstand das Diäthylamin, das durch Darst. seiner Salze und seine physikalischen Eigenschaften identifiziert wurde. In zugeschmolzenen Röhren bleibt die Hydroxylaminbase unverändert, an der Luft oxydiert sie sich aber. Sie red. die Metalloxydsalze und liefert beim Behandeln mit $CuSO_4$ Acetaldehyd neben NH_3, Äthyl- und Diäthylamin. Das stimmt mit den Ergebnissen der Arbeiten anderer Forscher über die Oxydation der Amine und *β*-substituierten Hydroxylamine überein.
2. *Salpetrigsäureisoamylester und Zinkäthyl.* Nach 6 Monaten war die Rk. vollendet. Es bildeten sich Äthan, Isoamyl- und Äthylalkohol und das mit dem früheren nach allen seinen Rkk. vollständig identische *β-Diäthylhydroxylamin.* Es sind noch Anzeichen dafür vorhanden, daß sich auch Isoamyläthylester bildet. Wahrscheinlich entsteht er aus dem Zwischenprod.:

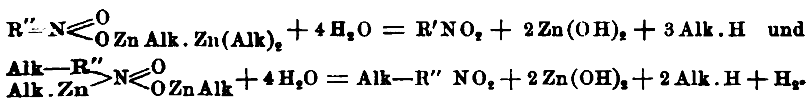


Abgesehen von seinen schon früher erwähnten Salzen wurden noch das *HBr-Salz*, $C_4H_{11}NO.HBr$, Smp. 55 bis 56,5°, *HJ-Salz*, Smp. 165 bis 167°, und ein *saures Oxalat*, das aber nicht gut zur Formel $C_4H_{11}NO.C_2H_2O_4$

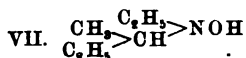
stimmte, dargestellt. Mit metallischem Na reagiert die Hydroxylaminbase ziemlich energisch, das erhaltene Prod. ist aber kein einheitliches, sondern ein Gemisch von Na-Derivaten von Verbb., welche durch eine tiefe Veränderung der Substanz entstanden sind. Beim Versuch, den Essigester des β-Diäthylhydroxylamins durch Einw. von Acetanhydrid auf die Base zu erhalten, wurde nur Acetaldehyd und Äthylamin erhalten. 3. *Salpetrigsäurepropylester und Zn-Propyl.* Nach 2 Monaten war die Rk. vollendet. Neben Propan- und Propylalkohol bildete sich das *β-Dipropylhydroxylamin,* $(C_3H_7)_2NOH$, tafelförmige farblose Kristalle, Smp. 28,5 bis 29,5°, $Sdp._{17-20}$ 69 bis 70°, $Sdp._{748}$ 157 bis 159°, in W. wl., ll. in organischen Solventien. *HCl-Salz,* $C_6H_{15}NO.HCl$, kristallinisches Pulver, Smp. 87 bis 88° (beginnt bei 85° zusammenzusintern); *HBr-Salz,* $C_6H_{15}NO.HBr$, kristallinisches Pulver, Smp. 74 bis 75°; *HJ-Salz,* farblose Tafeln, sehr hygroskopisch. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 gab die Hydroxylaminbase Dipropylamin. Bei der Oxydation mit $CuSO_4$ in der Kälte wurden Propionaldehyd, Dipropylamin, Propylamin und NH_3 erhalten. Ähnlich reagiert Zn-Propyl mit anderen Salpetrigsäureestern. So wurde bei seiner Einw. auf Salpetrigsäureisopropylester Isopropyl- und Propylalkohol und β-Dipropylhydroxylamin, mit dem eben beschriebenen identisch, erhalten. Die Rk. von Zn-Methyl mit Alkylnitriten verläuft viel energischer und konnte daher noch nicht genau untersucht werden. — *Bei der Rk. von Zn-Alkylen mit Nitroparaffinen* entstehen folgende Prodd.: a) β-substituierte Hydroxylamine, wobei ein Substituent das primäre Radikal des Zn-Alkyls und der andere ein primäres, sekundäres oder tertiäres Radikal ist, welches so viel C-Atome enthält, als zusammen im Nitroparaffin und im Radikal des Zn-Alkyls vorhanden sind; b) zwei Nitroparaffine — das für die Rk. genommene und ein komplizierteres, das durch Ersatz eines H-Atoms des ersteren durch das Radikal des Zn-Alkyls gebildet wurde; c) gesättigte Alkohole, welche dem Radikal des Zn-Alkyls entsprechen, als Nebenprodd. Da hier die Zwischenprodd. isoliert worden sind, so kann man leicht das Reaktionsschema (I) aufstellen.



Durch Anlagerung eines zweiten Mol. Zn-Alkyl entsteht dann die Verb. II. Diese Verb. erleidet dann mit der Zeit eine Umlagerung unter Bildung von III. Diese addiert wiederum ein Mol. Zn-Alkyl unter Auflösung der O-Doppelbindung, wobei das Prod. IV entsteht. Durch Zers. mit H_2O muß IV die Verb. V liefern, aus der durch H_2O-Verlust das β-substituierte Hydroxylamin (VI) hervorgeht. Bei der Zers. von II und III durch H_2O entstehen die Nitroparaffine nach den Reaktionen:



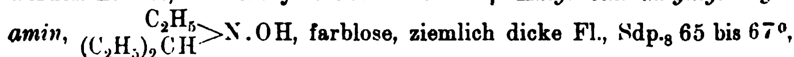
Die Bildung geringer Mengen primärer Alkohole, welche den Radikalen des Zn-Alkyls entsprechen, ist wahrscheinlich auf eine vorhergehende Oxydation des Zn-Alkyls durch den O der Luft oder des Nitroparaffins zurückzuführen. Es bildet sich dann $Zn<^{O.OAlk}_{Alk}$, welches bei der Zers. mit H_2O den Alkohol Alk.OH liefert. — 1. *Nitroäthan und Zinkäthyl.* Die Rk. wurde in äth. Lsg. unter Kühlung des Kolbens mit Eiswasser ausgeführt. Schon nach einigen Stunden beginnen sich unter C_2H_6-Entw. Kristalle von der Zus. $C_2H_5NO_2.2Zn(C_2H_5)_2-C_2H_6$ abzuscheiden. Nach 7 Tagen verschwinden die Kristalle wieder. Bei der Zers. einer Portion derselben mit H_2O wurden Nitroäthan und sekundäres Nitrobutan erhalten. Der Kolben wurde etwa 10 Tage gekühlt und dann $2^1/_2$ Monate bei 8 bis 10° stehen gelassen, worauf der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. wurde. Neben Äthylalkohol, Nitroäthan, sekundärem Nitrobutan und einer neutralen Substanz, Sdp. 180 bis 181°, $D._0^0$ 1,1741, deren Natur nicht festgestellt werden konnte, entstand *β-Äthyl-sek.-butylhydroxylamin* (VII), farblose, ziemlich dicke Fl., $Sdp._8$ 57 bis 58°, $Sdp._9$ 59,5 bis 60°, $Sdp._{756}$ 155 bis 158°, $D._0^0$ 0,892, $D._0^{20}$ 0,8757, bei —15° noch nicht erstarrend, wl. in W., ll. in CS_2 und anderen organischen Solventien. Oxydiert sich sehr leicht und verharzt beim langen Aufbewahren.





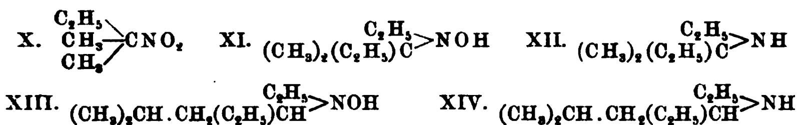
VII. $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH^{C_2H_5}>NOH$ VIII. $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH^{C_2H_5}>NH$ IX. $(C_2H_5)_2.CH^{C_2H_5}>NH$

Von seinen Salzen wurden dargestellt: *HCl-Salz*, $C_6H_{15}NO.HCl$, hygroskopisch, Smp. 56 bis 57°; *neutrales Oxalat*, $(C_6H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$, Smp. 114 bis 114,5°; *saures Oxalat*, $C_6H_{15}NO.C_2H_2O_4$, Smp. 93 bis 95°. Kristallisierte $PtCl_4$- und $AuCl_3$-Salze konnten nicht erhalten werden. Bei der Reduktion mit Sn und HCl oder Zn und H_2SO_4 entstand ein Amin, das vom Vf. zuerst für Triäthylamin gehalten wurde, dann erwies es sich aber als Äthyl-sek. butylamin (VIII), was dadurch bestätigt wurde, daß es mit Benzolsulfochlorid und NaOH das *Benzolsulfonamid*, $C_6H_{14}N.SO_2.C_6H_5$, Smp. 43 bis 44°, und beim Behandeln seines HCl-Salzes mit KNO_2 das *Nitrosamin*, $C_6H_{14}N.NO$, gab, $Sdp._{15-16}$ 87 bis 88°, $Sdp._{760}$ 200 bis 203° (unter Zers.), leichtes, aromatisch riechendes Öl. Bei der Oxydation mit $CuSO_4$ bilden sich aus der Hydroxylaminbase Acetaldehyd, Methyläthylketon, Äthyl-sek.-butylamin, sekundäres Butylamin und NH_3. Mit metallischem Na reagiert die Base, wobei aber offenbar eine weitgehende Zers. des Mol. eintritt. — Dieselben Prodd. erhält man auch, wenn man Zn-Äthyl und Nitroäthan in Bzl.-Lsg. aufeinander reagiren läßt, ebenso wenn man diese beiden Stoffe ohne Lösungsmittel zusammenbringt. Im letzteren Falle ist die Rk. viel früher beendigt als beim Arbeiten in äth. oder Bzl.-Lsg. — 2. *Nitropropan und Zinkäthyl.* Es wurde, wie früher, in äth. Lsg. gearbeitet. Nach 2 Monaten wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. Außer Äthan, Nitropropan, sekundärem Nitropentan, $(C_2H_5)_2CH.NO_2$, $Sdp._{746}$ 152 bis 155°, einer geringen Menge eines neutralen Öles, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte, und Äthylalkohol entstand *β-Äthyl-sek.-amylhydroxylamin*,

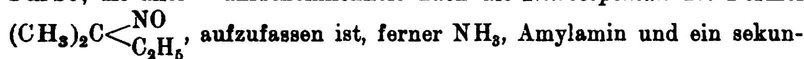


$(C_2H_5)_2CH^{C_2H_5}>N.OH$, farblose, ziemlich dicke Fl., $Sdp._8$ 65 bis 67°,

Sdp.$_{27}$ 86 bis 86,5°, Sdp.$_{756}$ 167 bis 170°, D_0^0 0,8903, D_0^{20} 0,8744, wl. in W., ll. in organischen Solventien, in einem Kältegemisch zu einer kristallinischen Masse erstarrend, Smp. — 8°. Seine Salze: *HCl-Salz*, $C_7H_{17}NO.HCl$, hygroskopisch; *HJ-Salz*, $C_7H_{17}NO.HJ$; *neutrales Oxalat*, $(C_7H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$, Smp. 118 bis 119°. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 wurde aus der Base *Äthyl-sek.-amylamin* (IX), Sdp.$_{750}$ 120 bis 122°, gewonnen, dessen *PtCl$_4$-Salz*, $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$, bei etwa 100° schm. (Beginn 95°, Ende 102°). Das Amin gibt ein *Benzolsulfonamid*, $C_7H_{16}N.SO_2C_6H_5$, viereckige Täfelchen, Smp. 58 bis 58,5°, und ein *Nitrosamin*, blaßgelbe Fl., Sdp.$_{16}$ 101 bis 102°, beide in Alkalien unl. Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit $CuSO_4$ wurden Acetaldehyd, Diäthylketon, NH_3, sekundäres Amylamin, $(C_2H_5)_2CH.NH_2$, und Äthyl-sek.-amylamin, das mit dem bei der Reduktion erhaltenen identisch ist, erhalten. — 3. *Nitroisopropan und Zinkäthyl.* Nach drei Monaten wurde der Kolbeninhalt zers. Neben Äthan, Nitroisopropan, tertiärem Nitropentan (X), Sdp.$_{751}$ 148 bis 150°, und Äthylalkohol wurde *β-Äthyltertiäramylhydroxylamin* (XI) erhalten, farblose, ziemlich dicke Fl., Sdp.$_{12}$ 58,5 bis 60,5°, Sdp.$_{760}$ 156 bis 160°, D_0^0 0,8912, erstarrt beim Abkühlen auf — 80° nicht, wird aber dann zu einer sehr dicken Fl.

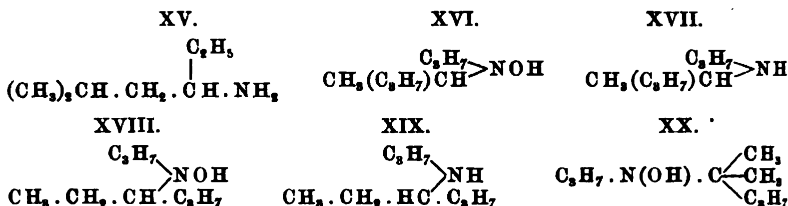


Sein *HCl-Salz*, $C_7H_{17}NO.HCl$, große Kristalle, Smp. 83° (beginnt bei 80° zusammenzusintern). Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 gibt die Hydroxylaminbase das *Äthyltertiäramylamin* (XII), dessen *HCl-Salz* den Smp. 155° hat und dessen *PtCl$_4$-Salz*, $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$, unter Zers. bei 194 bis 200° schm. Es gibt ein in Alkali unl. *Benzolsulfonamid*, $C_7H_{16}.N.SO_2.C_6H_5$, Smp. 90 bis 91° (beginnt bei 88° zu sintern). Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit $CuSO_4$ wurden erhalten CO_2, Acetaldehyd, Aceton (wahrscheinlich auch Methyläthylketon), eine NO-Verb., Smp. 43 bis 43,5°, unl. in W., ll. in Chlf. mit blauer Farbe, die aller Wahrscheinlichkeit nach als *Nitrosopentan* der Formel



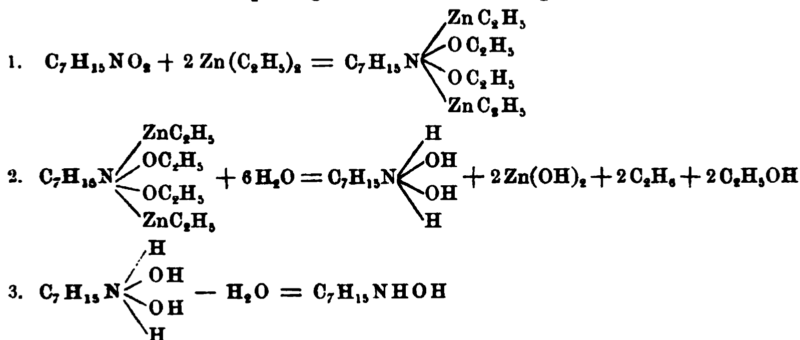
$(CH_3)_2C{<}^{NO}_{C_2H_5}$, aufzufassen ist, ferner NH_3, Amylamin und ein sekundäres Amin, das mit dem bei der Reduktion erhaltenen identisch ist. — 4. *Nitropentan und Zinkäthyl.* Es wurde das Nitropentan, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2NO_2$, Sdp. 162 bis 166°, verwendet. Nach 4 Monaten wurde der Kolbeninhalt durch H_2O zers. Neben Äthan, Äthylalkohol, dem verwendeten Nitropentan, sekundärem Nitroheptan (Methyl-2-nitro-4-hexan) wurde das *β-Äthyl-sek.-heptylhydroxylamin* (XIII) erhalten, farblose dicke Fl., Sdp.$_{12-13}$ 91,5 bis 93,5°, D_0^0 0,8797, D_0^{20} 0,8641, beim Abkühlen auf — 20° erstarrt es noch nicht, wird aber sehr dick. *HCl-Salz*, $C_9H_{21}NO.HCl$, sehr hygroskopisch, Smp. 66 bis 74°; *HBr-Salz*, $C_9H_{21}NO.HBr$, noch hygroskopischer als das vorhergehende. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 entsteht das *sekundäre Äthyl-sek.-heptylamin* (XIV), dessen *HCl-Salz*, $C_9H_{21}N.HCl$, den Smp. 92 bis 97° hat und das ein *Benzolsulfonamid*, $C_9H_{20}N.SO_2C_6H_5$, schweres, blaßgelbes,

in Alkalien unl. Öl, liefert. Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit $CuSO_4$ wurden erhalten: Acetaldehyd, Äthylisobutylketon, Spuren von Isovaleriansäure (aus dem Äthylisobutylketon entstanden), NH_3, primäres sekundäres Heptylamin (XV) und das sekundäre Äthyl-sek.-heptylamin, das mit dem bei der Reduktion erhaltenen identisch ist. —



5. *Nitromethan und Zinkäthyl.* Nach etwa 3 Wochen wurde der Kolbeninhalt verarbeitet. Neben Äthan, Äthylalkohol, Nitromethan, Nitropropan und einem neutralen Öl, Sdp. 179 bis 182°, unl. in Alkalien, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde, wurde *β-Äthylpropylhydroxylamin*, $\frac{C_2H_5}{CH_3CH_2CH_2}>NOH$, erhalten, dicke, farblose Fl., $Sdp._{10-11}$ 57 bis 58°, $Sdp._{765}$ 143 bis 147, $D._0^0$ 0,8778, wl. in W., ll. in allen organischen Solventien. Das *HCl-Salz*, $C_5H_{13}NO.HCl$, hygroskopisch, Smp. 55 bis 58°. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 entsteht das Äthylpropylamin, dessen *HCl-Salz* bei 225 bis 226° unter teilweiser Zers. und dessen *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_5H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, bei 184 bis 185° schm. Bei der Oxydation mit $CuSO_4$ erhielt Vf. Acet- und Propionaldehyd, NH_3 und Amine, die er nicht näher untersuchte. — 6. *Nitroäthan und Zinkpropyl.* Nach $2^1/_2$ Monaten wurde der Kolbeninhalt verarbeitet. Außer Propan, Propylalkohol, Nitroäthan und wahrscheinlich sekundärem Nitropentan (Nitro-2-pentan) bildet sich noch *β-Propyl-sek.-amylhydroxylamin* (XVI), dicke Fl., $Sdp._{16}$ 90,5 bis 92°, $Sdp._{760}$ 183°, $D._0^0$ 0,8807, $D._0^{20}$ 0,8654, beim Abkühlen auf —80° erstarrt es nicht, wird aber sehr dick. Das *HCl-Salz*, $C_8H_{19}NO.HCl$, hygroskopische Kristalle, Smp. 63 bis 65°. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 wurde Propyl-sek.-amylamin (XVII), $Sdp._{754}$ 145 bis 146°, erhalten. *HCl-Salz*, $C_8H_{19}N.HCl$, Smp. 145,5 bis 146,5, *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_8H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 163 bis 165°. Bei der Oxydation mit $CuSO_4$ wurden Propionaldehyd, Methylpropylketon, NH_3, primäres Amylamin und dasselbe sekundäre Amin, welches die Reduktion liefert, erhalten. — 7. *Nitropropan und Zinkpropyl.* Nach $1^1/_2$ Monaten wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. Außer Propan, Nitropropan und wahrscheinlich sekundärem Nitrohexan (Nitro-3-hexan) wurde *β-Propyl-sek.-hexylhydroxylamin* (XVIII), erhalten, dicke Fl., $Sdp._{14}$ 95 bis 97°, $Sdp._{760}$ 185°, $D._0^0$ 0,8815, $D._0^{20}$ 0,8637, beim Abkühlen in Eis wird es sehr dick. Es reagiert mit metallischem Na, offenbar aber unter weitgehender Zers. des Mol. *HCl-Salz*, $C_9H_{21}NO.HCl$, hygroskopisch, Smp. 52 bis 54°; *HBr-Salz*, $C_9H_{21}NO.HBr$, noch hygroskopischer als das HCl-Salz, Smp. 44 bis 45°. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 entsteht *Propyl-sek.-hexylamin* (XIX), $Sdp._{749}$ 163 bis 165°. *HCl-Salz*, $C_9H_{21}N.HCl$, Smp. 118,5 bis 119,5°; *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_9H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 142 bis 143°.

Gibt ein in Alkalien unl. Benzolsulfonamid. Bei der Oxydation mit $CuSO_4$ wurden erhalten: NH_3, primäres Hexylamin (HCl-Salz, Smp. 227 bis 229°), das auch bei der Reduktion erhaltene sekundäre Amin, Propionaldehyd und Äthylpropylketon. — 8. *Nitroisopropan und Zinkpropyl.* Nach 3 Monaten wurde der Kolbeninhalt verarbeitet. Es wurden erhalten: Propan, Nitroisopropan, *tertiäres Nitrohexan (Methyl-2-nitro-2-pentan)*, farblose, bewegliche Fl., $Sdp._{756}$ 172 bis 176°, $Sdp._{8-9}$ 51 bis 54°, $D._0^0$ 0,9487, und *β-Propyltertiärhexylhydroxylamin* (XX), dicke, farblose Fl., $Sdp._{7-8}$ 74 bis 77°, wl. in W., mit allen organischen Solventien mischbar. *HCl-Salz*, $C_9H_{21}NO.HCl$, Smp. 77 bis 81°. Bei der Oxydation mit $CuSO_4$ wurden nachgewiesen: Propionaldehyd, Aceton, Methylpropylketon, NH_3, ferner Amine, die nicht weiter untersucht wurden, und ein Öl, Sdp. 100 bis 110°, bei —18° noch nicht erstarrend, das bei der Reduktion Hexylamin gibt und wahrscheinlich Methyl-2-nitroso-2-pentan ist. — Es wurde nun die Einw. von Zn-Alkylen auf tertiäre Nitroparaffine untersucht und gefunden, daß sich dabei entweder ein β-monosubstituiertes Hydroxylamin oder ein Amin bildet, das der angewandten NO_2-Verb. entspricht. So entsteht bei der Einw. von Zn-Äthyl auf Chlorpikrin β-Tertiärheptylhydroxylamin. Wie Vf. nämlich schon früher gezeigt hat, entstehen bei der Einw. von Zn-Äthyl auf Chlorpikrin 4 Nitroparaffine: tertiäres Nitroheptan (Äthyl-3-nitro-3-pentan), Nitromethan, sekundäres Nitropentan (Nitro-3-pentan) und Nitropropan. Bei der weiteren Einw. von Zn-Alkyl müssen Derivate aller dieser Prodd. entstehen. Aus den Prodd. der Rk. wurde ein *HCl-Salz*, $C_7H_{17}NO.HCl$, prismatische Kristalle, Smp. 146 bis 146,5°, isoliert, aus dem durch KOH *β-Tertiärheptylhydroxylamin*, $C(C_2H_5)_3NHOH$, kristallinisches Pulver, Smp. 68,5 bis 69,5°, Sdp. 185° unter Zers., wl. in W., ll. in Ä. und Bzl., abgeschieden wird. Bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4 gibt es tertiäres Heptylamin [Äthyl-3-amino-3-pentan-$C(C_2H_5)_3NH_2$], dessen *HCl-Salz*, $C_7H_{17}N.HCl$, bei 260° noch nicht schm. und dessen *$PtCl_4$-Salz*, $(C_7H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$, sich zwischen 185 bis 195° zers. Vf. nimmt an, daß sich das Hydroxylaminderivat aus dem tertiären Nitroheptan gebildet hat nach folgenden Rkk.:



9. *Nitrobenzol und Zinkäthyl.* Das Nitrobenzol muß zur äth. Lsg. des Zn-Äthyls sehr vorsichtig und tropfenweise hinzugesetzt werden, sonst erfolgt eine Explosion. Während der Rk. entwich Äthan und Äthylen, und bei der Zers. des Kolbeninhalts wurde *Anilin* isoliert. — Zn-Methyl

verhält sich zu den Nitroparaffinen, wie es scheint, anders als Zn-Äthyl oder Zn-Propyl, jedoch sind die Prodd. bei seiner Anwendung noch nicht genügend untersucht. — Die β-disubstituierten Hydroxylamine entstehen überall in guter Ausbeute: die niedrigste war 33 Proz., die höchste 78 Proz. — Es ist also durch diese Arbeit nachgewiesen, daß die Gruppe $-N=O$ in den HNO_2-Estern und den aus den Nitroparaffinen in der ersten Phase der Rk. entstehenden Isonitroparaffinen mit Zn-Alkylen ganz analog der $-CO$-Gruppe in den Oxal- und Ameisensäureestern, Aldehyden und Chloranhydriden der Carbonsäuren reagiert. *Lr.*

Berthelot. Bemerkungen über die Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe [1]). — Wird *Äthylnitrat* mit festem Ätzkali bei 100° im Rohre behandelt, so entsteht eine braune Masse, welche dem Einwirkungsprod. von KOH auf Aldehyd gleicht. Beim Behandeln von *Nitroglycerin* mit KOH bildet sich außer KNO_3 auch KNO_2 in namhafter Menge. Diese Rk. läßt zwei Erklärungen zu. Wenn sich bei Behandlung von Nitroglycerin mit KOH neben Nitrat auch Nitrit bildet, so muß auch neben dem durch Verseifung frei gewordenen Glycerin ein O-reicheres Prod. des Glycerins, etwa ein Aldehyd oder ein Derivat desselben, entstehen. Vielleicht treten auch beide Rkk. nebeneinander auf. Die Bildung dieses Aldehyds kann aber auch bei der ursprünglichen Darst. des Nitroglycerins stattgefunden haben nach der Gleichung: $C_3H_8O_3 + NO_3H = C_3H_6O_3 + NO_2H + H_2O$. Die salpetrige Säure wirkt dann auf Glycerin ein unter Bildung eines gemischten oder Salpetersäure-Salpetrigsäureesters, $C_3H_5(NO_2)_2(NO)O_3$. Dieser Ester könnte bei Behandlung mit KOH leicht Salpetersäure und salpetrige Säure liefern. Wenn nun Nitroglycerin oder die analogen Präparate eine gewisse Menge Aldehyde oder Salpetrigsäurederivate enthalten, so leidet ihre Beständigkeit durch die Anwesenheit derselben beträchtlich. Solche Verunreinigungen, welche durch analytische Methoden schwer auffindbar sind, können auch durch Verwendung einer nitrose Dämpfe enthaltenden Salpetersäure bewirkt werden. *Bsch.*

Emil Callenberg in Haltern i. W. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen. [D. R.-P. Nr. 108402] [2]). — Zur Verhinderung des raschen Verderbens von sogenannten *Sicherheitssprengstoffen* beim Lagern. sowie anderer Mängel setzt man den *Nitrokörpern* oder *Salpetersäureestern* allein oder den Mischungen derselben mit anderen Stoffen Terpentinöl zu. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. in Winkel a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Dynamit. [D. R.-P. Nr. 110621] [3]). — Um die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen Stoß und Druck zu vermindern, wird zum Aufsaugen des *Nitroglycerins* statt Infusorienerde Factis verwendet. Da dem Factis die Eigenschaft zukommt, in einigen Fll. aufzuquellen, so werden auch andere gegen Stöße unempfindliche Sprengkörper hergestellt durch inniges Mischen der gequollenen Masse mit in den betreffenden Fll. unl. Sprengstoffen und Centrifugieren derselben, wodurch die überschüssige Fl. entfernt wird. *Oett.*

---

[1]) Compt. rend. **131**, 519—521; Ann. chim. phys. [7] **21**, 307—311. — [2]) Patentbl. 21, 378. — [3]) Daselbst, S. 783.

W. Macnab und E. Ristori. Untersuchungen über moderne Explosivstoffe. II. Mitteilung[1]). — Es wurden Versuche angestellt, die Maximaltemperatur von Explosionen auf thermoelektrischem Wege festzustellen. *Fa.*

Skubich. Über den zeitlichen Verlauf und das chemische Gleichgewicht der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Alkohol[2]). — Auf Grund seiner Versuche, die auch graphisch dargestellt sind, kommt Vf. zu folgendem Ergebnis. Der Verlauf von 4 Temperaturkurven zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und Entfernung vom Gleichgewicht in korrelativer Beziehung zueinander stehen. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist überraschend groß, ein Temperaturintervall von etwa 60° beschleunigt dieselbe um das Mehrtausendfache. Bei 12 bis 22° ist die Esterifizierung nach etwa 2 Jahren, bei 70 bis 75° nach etwa 5 Stunden beendet. Bei 100° macht sich nach etwa 4 Stunden Ätherbildung bemerkbar. Die bei verschiedenen Temperaturen beobachtete geringe Verschiebung der Gleichgewichtslage ist das Resultat mehrerer, zum Teil im entgegengesetzten Sinne wirkender Faktoren. *Tr.*

W. Ramsay und G. Rudorf. Die Einwirkung von Wärme auf Äthylschwefelsäure[3]). — *Äthylschwefelsäure* gibt beim Erhitzen gasförmige Prodd., die aus SO_2, CO_2, CO und Äthylen bestehen. CO_2 und CO treten bei einer bestimmten Temperatur fast in gleichen Mengen auf. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß Oxydation des Alkoholradikals zu Oxalsäure stattfindet, welch letztere durch H_2SO_4 sofort zerlegt wird. Glycol mit H_2SO_4 erhitzt, liefert aber kein CO, wodurch die Erklärung wieder fraglich wird. Wenn Äthylen durch heiße H_2SO_4 streicht, so sind die Zers.-Prodd. annähernd im gleichen Mengenverhältnis vorhanden, als wenn Äthylschwefelsäure erhitzt wird. Es wurde nachgewiesen, daß selbst bei 250° CO die H_2SO_4 nicht ihres O berauben kann. Daher muß auch die auftretende CO_2 als direkt gebildet und nicht etwa aus CO entstanden angenommen werden. *Bsch.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuredimethylester. [D. R.-P. Nr. 113239][4]). — *Dimethylsulfat* wird in einfacher und billiger Weise erhalten durch Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Methylalkohol bei mittlerer Temperatur und Dest. des Reaktionsgemisches im Vakuum. Man erhält aus 200 g Methylalkohol 260 g Dimethylester. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Über die schädliche Einwirkung von Schwefelsäuredimethylester auf die Atmungsorgane[5]). — Veranlaßt durch die Mitteilung, daß *Dimethylsulfat* gesundheitsschädliche Wirkungen auf die Respirationsorgane ausübt, hat obige Firma Tierversuche anstellen lassen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Dämpfe des Dimethylsulfats die Schleimhäute und Atmungsorgane stark angreifen. Da die Dämpfe des Dimethylsulfats geschmacklos und nahezu geruchlos sind und bis zu einem gewissen Grade anästhetisierend wirken, so tritt die schädliche Wirkung erst auf,

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 66, 221. — [2]) Apoth.-Zeitg. 15, 851—852, 859—860. — [3]) Chem. News 82, 253. — [4]) Patentbl. 21, 1279. — [5]) Chem. Ind. 23, 559.

wenn die Dämpfe schon längere Zeit eingeatmet wurden, dann aber auch um so schlimmer. *Bsch.*

F. Ullmann und P. Wenner. Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel. Vorläufige Mitteilung [1]). — Die Vff. fanden, daß das *Dimethylsulfat*, $SO_2(O.CH_3)_2$, das Jodmethyl in allen Fällen ersetzen kann und dabei meist glatter und schneller einwirkt als dieses. Als besonderer Vorteil wird der hohe Sdp. (188°) des Dimethylsulfats erwähnt, welcher ein Arbeiten in offenen Gefäßen in den meisten Fällen gestattet. Entgegen den Angaben von Claesson und Lundvall konnte Anilin in Ä.-Lsg. durch Dimethylsulfat leicht in *Monomethylanilin* und Anilinmethylsulfat neben Spuren von Dimethylanilin übergeführt werden. *m-Nitranilin* gab glatt *m-Nitrodimethylanilin*. *Aminophenazine* und *-naphtacridine* reagieren bei Einw. von Dimethylsulfat in der Weise, daß die Aminogruppe intakt bleibt, während die Alkylierung am Azinstickstoff ausschließlich stattfindet. Die Bildung von Amino-Acridinium bzw. Phenazoniumverbb. ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Dimethylsulfat sich zuerst an den stark basischen Acridin- bzw. Azinstickstoff anlagert unter Bildung des entsprechenden methylschwefelsauren Salzes. Da dasselbe aber in dem zur Alkylierung dienenden indifferenten Lösungsmittel unl. ist und ausfällt, so findet weitere Einw. auf die Aminogruppe nicht mehr statt. — *Na-Salze aromatischer Sulfosäuren* können durch kurzes Erwärmen mittels Dimethylsulfat in die entsprechenden *Methyläther* verwandelt werden. *Chinoline* werden unter heftiger Reaktion in die *Chinoliniumverbindungen* durch Dimethylsulfat übergeführt. *Bsch.*

J. Cavalier und E. Prost. Über einige Phosphorsäureester [2]). — Die Vff. haben im Anschluß an die Arbeiten von Cavalier [3]) *Phosphorsäureester des n-Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohols* dargestellt. *Neutrale Ester* werden durch Einw. von Jodalkyl auf Trisilberphosphat, die *sauren Ester* durch Einw. von P_2O_5 auf die entsprechenden Alkohole erhalten. Letztere wurden durch die verschieden l. Ba-Salze getrennt. — *Propylester: Tripropylphospat*, $PO_4(CH_2.CH_2.CH_3)_3$, farblose Fl., Sdp.$_{47}$ 138°, Sdp.$_{22}$ 133,5° ohne Zers., wl. in W. *Pb-Salz des Dipropylphosphorsäureesters*, $[PO_4(C_3H_7)_2]_2Pb$, kleine wasserfreie Nadeln, Smp. 145 bis 147°. Bei 210° tritt Zers. ein nach der Gleichung: $[PO_4(C_3H_7)_2]_2Pb = PO_4(C_3H_7)_3 + PO_4(C_3H_7)Pb$. — *Ba-Salz des Monopropylphosphorsäureesters*, $PO_4(C_3H_7)Ba + 2H_2O$. 100 g W. lösen bei 20,5° 8,08 Tle., bei 60° 6,98 Tle., bei 85° 3,87 Tle. *Isopropylester: Triisopropylphosphat*, $PO_4[CH(CH_3)_2]_3$, angenehm riechende Fl., Sdp.$_{68}$ 136°, schwer verseifbar durch $Ba(OH)_2$. *Ba-Salz des Monoisopropylphosphorsäureesters*, $PO_4(C_3H_7)Ba + 2H_2O$. 100 g W. lösen bei 16° 3,52 Tle., bei 50° 3,16 Tle. und bei 80° 1,70 Tle. des Salzes. *Isobutylester: Triisobutylphosphat*, selbst im Vakuum nicht ohne Zers. destillierbar. *Pb-Salz des Diisobutylphosphorsäureesters*, Smp. 169 bis 170°, ll. in W. *Ba-Salz des Monoisobutylphosphorsäureesters*, $PO_4[CH.CH(CH_3)_2]Ba + 2H_2O$. 100 g W. lösen bei 24,5° 5,65 Tle., bei 52° 3,30 Tle. und bei 85° 2,57 Tle. des Salzes. Zum Schluß werden die

---

[1]) Ber. 33, 2476—2477. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 678—681. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 18, 451; vgl. JB. f. 1899, S. 915.

Löslichkeitsverhältnisse der neutralen Ester und der Salze der sauren Ester in W. ausführlich besprochen. *Bsch.*

Peter Bergell. Darstellung des Lecithins [1]). — Um Lecithin in reinem Zustande aus Eidotter zu gewinnen, werden 150 Eidotter (etwa 2,2 kg) mit 10 Liter 96%igem A. extrahiert und das Filtrat bei 0° mit 40 g Cadmiumchlorid in alkoh. Lsg. versetzt. Der kristallinische, weiße Niederschlag wird mit Ä. extrahiert und darauf mit der 8fachen Menge 80%igem A. gekocht, und werden dann 25 g Ammoniumcarbonat in konz. Lsg. bis zur deutlich alkalischen Rk. eingetragen. Es wird heiß filtriert, auf — 10° abgekühlt, das ausgeschiedene Lecithin in wenig Chlf. gelöst, mit Aceton gefällt und der weiße Niederschlag über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 60 bis 70 g. Aus der alkoh. Mutterlauge ließen sich noch 20 bis 30 g gewinnen. Zers. der trockenen Substanz tritt erst beim Erhitzen über 100° ein. Die Untersuchung auf Fettsäuren ergab die Anwesenheit aller 3 Säuren. Die Menge der festen Säuren überwog die der Ölsäure im Verhältnis 1,4 : 1. Im Gegensatz zu Strecker fand Vf., daß das Platindoppelsalz, scharf getrocknet, seine Ätherlöslichkeit verliert, auf Zusatz einiger Tropfen W. zum Ä. sich wieder löst. *P. R.*

G. Bardet. Therapeutische Wirkung der sauren Salze der Glycerinphosphorsäure [2]). — Die sauren Salze der Glycerinphosphorsäure, z. B. das Ca- und Na-Salz, erhöhen bei innerlicher Darreichung den Phosphatgehalt des Harns nicht wesentlich, dagegen steigt das Verhältnis von Harnstoff zum Gesamtstickstoff von 80 und 85 auf 85 und 90 zu 100. Auch wird die Acidität des Harns erhöht. Ihre Wirkung ist derjenigen der neutralen Salze ähnlich, aber noch intensiver. Auf die Acidität des Harns wirken sie wie freie Phosphorsäure, erhöhen dieselbe aber in geringerem Grade wie diese. *Bsch.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

L. Ferretto. Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen [3]). — Vf. hat nach Altschuls Methode [4]) die kritischen Temperaturen verschiedener S-Verbb. bestimmt, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengefaßt sind:

	Formel	Sdp. *t*	Kritische Temperatur Θ	Differenz $\Theta - t$
Äthylsulfhydrat .	$C_2H_5 . SH$	Sdp.760,15 37°	228°	191,8°
Isoamylsulfhydrat	$C_5H_{11} . SH$	Sdp.760 129,5°	334° (?)	—
Methylsulfid . . .	$(CH_3)_2S$	Sdp.755,41 38°	231,2°	193,2°
Äthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	Sdp.756,9 92°	284,67°	192,67°
Äthylmethylsulfid .	$(C_2H_5)(CH_3)S$	Sdp.763 66,5—67,5°	259,66°	193,16°
Äthyldisulfid . . .	$(C_2H_5)_2S_2$	Sdp.758,4 153,6°	368,93°	—
Isoamylsulfid . . .	$(C_5H_{11})_2S$	Sdp.754 214°	391,25°	—
Allylsulfid	$(C_3H_5)_2S$	Sdp.756,39 138—139°	380,38°	—

---

[1]) Ber. 33, 2584—2586. — [2]) Compt. rend. 130, 956—957. — [3]) Gazz. chim. ital. 30, I, 296—301. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 577; vgl. JB. f. 1893, S. 25.

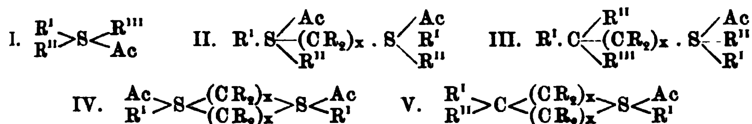
Zum Schluß weist Vf. auf das konstante Verhältnis der kritischen Temperatur zum Siedepunkt in den analogen Substanzen hin, worauf schon Pawlewski und Guldberg aufmerksam gemacht haben. Dann vergleicht Vf. die kritischen Temperaturen der schwefelhaltigen Verbb. mit denen der entsprechenden sauerstoffhaltigen, wobei sich gleichfalls konstante Differenzen, für Thioalkohole und Alkohole — 14 bis — 16°, für Sulfide und Äther + 91,96 bis 101,6° ergeben. *Bsch.*

Samuel Smiles. Die Einwirkung von Alkyljodiden auf die Mercurijodidsulfide der aliphatischen Reihe [1]). — Aus Alkylsulfiden und Mercurijodid entstehen Verbb. der Formel R_2SHgJ_2. Gleich den anderen Additionsprodd. der Sulfide kommt ihnen jedenfalls die Formel $\frac{R}{R}>S<\frac{HgJ}{J}$ zu. Folgende Verbb. wurden dargestellt: *Dimethylsulfidquecksilberjodid*, $(CH_3)_2SHgJ_2$, gelbe Nadeln aus Aceton, Smp. 75°. *Methyläthylsulfidquecksilberjodid*, $(CH_3)(C_2H_5)SHgJ_2$, Prismen aus Aceton, Smp. 59°. *Diäthylsulfidquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_2SHgJ_2$, gelbe Prismen aus Aceton, Smp. 52°. *Diamylsulfidquecksilberjodid*, $(C_5H_{11})_2SHgJ_2$, gelbes, leicht zers. Öl. *Dibenzylsulfidquecksilberjodid*, $(C_7H_7)_2SHgJ_2$, hellgelbe Platten aus Aceton, Smp. 37 bis 38°. Die Verbb. spalten, der Luft ausgesetzt oder mit W. gekocht, leicht HgJ_2 ab. Wird Dimethylsulfidquecksilberjodid mit CH_3J behandelt, so entsteht dasselbe Prod. wie aus Trimethylsulfinjodid und HgJ_2, nämlich $(CH_3)_3SJHgJ_2$. In gleicher Weise entsteht das Triäthylderivat. Die Doppelsalze aus Mercurijodid und Sulfinjodid enthalten nach Ansicht des Vfs. sechswertigen S und besitzen die Konstitution $R_3\equiv S(-HgJ)(=J_2)$. Vf. beabsichtigte, durch Untersuchung der Derivate mit verschiedenen Alkylgruppen Aufklärung über die stereochemische Natur des sechswertigen S zu erhalten, doch ohne Erfolg. Folgende Verbb. konnten dargestellt werden: *Trimethylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(CH_3)_3SJHgJ_2$, gelbe Prismen aus Aceton, Smp. 165°. *Dimethyläthylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(CH_3)_2(C_2H_5)SJHgJ_2$, gelbe Prismen aus Aceton, Smp. 87°. *Methyldiäthylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(CH_3)(C_2H_5)_2SJHgJ_2$, hellgelbe Prismen aus Aceton, Smp. 67°. *Triäthylsulfinjodidquecksilberjodid*, $(C_2H_5)_3SJHgJ_2$, hellgelbe Schuppen aus Aceton, Smp. 112°. Im Anschluß an diese Arbeit wurden Versuche gemacht, das *Methyläthylthetin*, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>S<\frac{CH_2.CO}{O}$ (mit CO–O verbunden), in optisch aktive Komponenten zu zerlegen, was jedoch nicht gelang. *Bsch.*

D. Strömholm. Über einige Sulfin- und Thetinverbindungen [2]). — Der Hauptzweck der Untersuchungen war, solche Derivate des vierwertigen S darzustellen, die vielleicht die Entstehung von Raumisomeren derselben Art wie bei den Kohlenstoffverbb. gestatten könnten. Die Existenz von Stereoisomeren erscheint nicht unmöglich, wenn man die Sulfinverbb. vom vierwertigen S ableitet und ihnen eine der für die C-Verbb. gebräulichen, mehr oder weniger ähnliche Tetraederformel beilegt. Unter Annahme der Valenzformel $R_3:S.Ac$ und der Voraussetzung, daß Umlagerungen und Inaktivierungen bei den Sulfinen nicht schon freiwillig eintreten, sollte eine Verb. wie Formel I sich in optische

[1]) Chem. Soc. J. 77, 160—168. — [2]) Ber. 33, 823—841.

Antipoden spalten lassen, Verbb. II und III müßten ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen wie Weinsäure, und die Verbb. IV und V sollten in cis-trans-Formen vorkommen.



Die Versuche, Isomere nachzuweisen, haben zu keinem positiven Resultat geführt. Die Sulfinverbb. sind an Zahl den wesentlich beständigeren Ammoniumverbb. bei weitem unterlegen. Betreffs ihres Verhaltens ist zu berücksichtigen, daß man, um Umlagerungen zu verhindern, das Gemisch des Sulfids und Alkylhaloids bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen muß. Bei Anwesenheit von Benzylgruppen tritt auch hierbei schon Umlagerung ein. Relativ schnell addieren sich CH_3J und Bromessigsäure; dagegen tritt zwischen Chloracetal, Vinylbromid, Glycolchlorhydrin und Phenacylbromid einerseits und Methylsulfid andererseits nicht einmal bei 100° Rk. ein. Sulfide mit an S doppelt gebundenem C-Atom, ferner solche mit aromatischem Radikal und auch Vinyläthylsulfid reagieren nicht mit CH_3J. Die Sulfide $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-S \end{matrix}\!\!>CHR$ addieren nur 1 Mol. CH_3J, die Additionsprodd. verhalten sich aber abweichend von den Sulfinjodiden. — *Trimethylsulfinverbindungen. Trimethylsulfinjodid* verflüchtigt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. *Pikrat*, Smp. 193°. *Bitartrat*, sehr zerfließliche Blättchen, gibt beim Kochen mit Antimonoxyd weiße Kristalle (aus A.) des *Brechweinsteins* des *Trimethylsulfins*, $(SbO)CO_2 . C_2H_4O_2 . CO_2S(CH_3)_3 + {}^1/_2 H_2O$. *Verb.* $(CH_3)_3SCl + SnCl_2$, voluminöse Kristallmasse, die sich über 216° zers. *Verb.* $(CH_3)_3SCl + PbCl_2$, feine, hoch schmelzende Nadeln. *Methyläthylisopropylsulfinverbb.*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S . Ac$. *Äthylisopropylsulfid* aus C_2H_5SNa und Isopropyljodid bei 100°. Wassserhelle Fl., Sdp. 103 bis 104° (unkorr.), gibt mit CH_3J *Methyläthylisopropylsulfinjodid*, zerfließliche Kristalle. *Verb.* $2\,C_6H_{15}SJ + CdJ_2$, voluminöse Kristallmasse, Smp. 166° unter Zers. Das Sulfinchlorid konnte durch Penicillium glaucum bzw. Weinsäure nicht gespalten werden. *Chloroplatinat*, $[(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S]_2 . PtCl_6$, rotgelbe rhombische (?) Kristalle, Smp. etwa 171° bzw. 175 bis 176°, wenn direkt in ein auf 160° erhitztes Bad gebracht. Zers. sich beim längeren Erhitzen nach der Gleichung $[(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S]_2PtCl_6 = 2\,C_3H_7Cl + [(CH_3)(C_2H_5)S]_2PtCl_4$. *Chloraurat*, haarfeine, lange Kristalle. *Chlorostannat*, Smp. 190° unter Zers. *Methyläthyl-n-propylsulfinverbb. Äthyl-n-propylsulfid*, aus C_2H_5SNa und C_3H_7J bei 100°, Sdp. 115 bis 117° (unkorr.), gibt mit CH_3J ein nicht kristallisierbares Jodid. *Chloroplatinat*, $(C_6H_{15}S)_2PtCl_6$, licht rotgelbe, monosymmetrische Kristalle, zers. sich bei 140° im Luftbade. *Chlorostannat*, $(C_6H_{15}S)_2SnCl_6$, glasglänzende Kristalle, Smp. 220°. *Methyläthylisobutylsulfinverbb.*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)S . Ac$. *Äthylisobutylsulfid*, aus C_2H_5SNa und C_4H_9Br bei 105°, Sdp. 129 bis 132° (unkorr.), liefert mit CH_3J ein öliges Jodid. *Chloroplatinat*, $(C_7H_{17}S)_2PtCl_6$, rotbraune, unsymmetrische Kristalle. *Methyläthyl-sek.-butylsulfinverbb. Äthyl-sek.-buthylsulfid*, aus C_4H_9SK

und C_2H_5Br in alkoh. Lösung; das entstandene Sulfid vereinigt sich langsam mit CH_3J. *Chloroplatinat*, reguläre Oktaëder. *Methyläthylhexylsulfinverbindungen*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_6O_{13})S.Ac$. *Äthylhexylsulfid*, aus C_2H_5SNa und Hexyljodid bei 185° oder aus Hexylmercaptankalium und Äthylbromid in alkoh. Lsg., Sdp. 170 bis 176°. *Chloroplatinat*, gelbrote Prismen, Smp. 124°, zersetzt sich beim Aufbewahren (unter Abspaltung von Hexylchlorid [?]). In ähnlicher Weise sind beschrieben die *Chloroplatinate* des *Methyläthylamylsulfins*, des *Methyläthyl-sek.-octyl-*, *Methyldi-n-propyl- und diisopropylsulfins*, des *Methyl-n-propylisobutyl-*, *Methylisopropylisobutyl-*, *Methyldiamylsulfins*, des *Methyläthyl-* und *Methylisopropylbenzylsulfins*. — *Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbb.*, $O:S(CH_2.CH_2)_2S(CH_3)Ac$. *Bromid*, aus Diäthylendisulfidmethylsulfinbromid und 2 At. Br in wäss. Lsg., weiße Kristalle, Smp. 181 bis 184° unter Zers. *Chloroplatinat*, $(C_5H_{11}S_2O)_2PtCl_6$. *Diäthylendisulfidmethylsulfinchlorid* gibt in wäss. Lsg. mit Cl eine *Monochlorverb.*, $C_5H_{10}S_2OCl_2$, die sich bei 140° zersetzt. *Dichlorverb.*, $C_5H_9S_2OCl_3$, weiße Kristalle, die sich bei 167° zersetzt. *Chloroplatinat*, $(C_5H_9S_2OCl_2)_2PtCl_6$, rotgelber Niederschlag. *Dimethylacetalylsulfinjodid*, $(CH_3)_2[CH_2.CH(OC_2H_5)_2]S.J$, aus Methylthioacetal und CH_3J. *Chloroplatinat*, $(C_8H_{19}O_2S)_2PtCl_6$, gelbe, monosymmetrische Blätter. *Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat*, gelbrote, monosymmetrische Kristalle. *Äthylisopropylthetinbromid*, $(C_2H_5)(C_3H_7)(CH_2.COOH)S.Br$, zähe Fl., die durch Ä. als weißes Pulver niedergeschlagen wird. *Äthylisobutylthetinbromid*, $(C_2H_5)(C_4H_9)(CH_2.COOH)S.Br$, lange dünne Nadeln aus A + Ä., Smp. 109° unter Zers. *Chloroplatinat*, undeutliche Kristalle. *Tetrahydro-α-thiophensäuremethylthetinverbb.* *Tetrahydro-α-thiophensäure* liefert mit CH_3J eine einheitliche Verb., die allmählich zur weißen Masse von Thetinjodid erstarrt. Das *freie Thetin*, $C_6H_{10}SO_2 + H_2O$, bildet zerfließliche Kristalle aus A., Smp. 105°. *Bromid*, $C_6H_{11}SO_2Br$, wasserhelle, rhomboëdrische Kristalle, Smp. 128°. *Chloroaurat*, $C_6H_{11}SO_2AuCl_4$, gelbe Nädelchen, zers. sich schnell, auf 170° erhitzt. *Chloroplatinat*, $(C_6H_{11}SO_2)_2PtCl_6$, unsymmetrische Kristalle, zers. sich bei etwa 190°. Vinylbromid und Methylsulfid wirken nicht aufeinander ein; gleiche Moll. C_2H_5SNa und C_2H_3Br in alkoh. Lsg. geben *Vinyläthylsulfid*, wasserhelle Fl., Sd. 90,5 bis 91,5° (unkorr.), $D.^{14} = 0,887$. CH_3J bildet bei 50° statt des zu erwartenden Methyläthylvinylsulfins wahrscheinlich *Dimethyläthylsulfinjodid*. *Bsch.*

Säuren. Allgemeines.

W. A. Roth. Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring[1]). — Folgende Durchschnittswerte wurden gefunden:

	K
α-Isophenylessigsäure (α-Cykloheptatriëncarbonsäure), $C_7H_7.COOH$ . .	0,00367
β-Isophenylessigsäure (β-Cykloheptatriëncarbonsäuse), $C_7H_7.COOH$ . .	0,00401
Δ_1-Cykloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$	0,000928
Δ_2-Cykloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$	0,00267

Fa.

1) Ber. 33, 2032—2035.

J. Swoboda. Zur maßanalytischen Bestimmung der freien Fettsäuren[1]). — Aus einer alkoh. Lsg. der Fette scheidet sich bei Anwendung wäss. Alkalilauge leicht das Fett aus und ist nur durch Erwärmen wieder in Lsg. zu bringen. Die Anwendung alkoh. Laugen hat andererseits den Nachteil, daß sich deren Titer fortwährend ändert. Zur Vermeidung dieser Übelstände empfiehlt Vf., die Fette in einer Mischung von 1 Tl. A. und 2 Tln. Amylalkohol zu lösen. Diese Lsg. gestattet anstandslos die Anwendung wäss. Natronlauge. Die Farbenrk. des Indicators tritt deutlich und scharf auf. S.

S. Tanatar und B. Klimenko. Salzbildung in alkoholischer Lösung[2]). — Vf. haben im Anschluß an eine frühere Mitteilung[3]) die Neutralisationswärmen für folgende Säuren mit KOH und NH_3 in alkoh. Lsg. bestimmt.

	Neutralisationswärme	
	mit KOH	mit NH_3
Propionsäure	8,174 cal.	11,763 cal.
Caprylsäure	8,937 „	11,580 „
Hippursäure	8,134 „	11,641 „
Essigsäure	7,412 „	12,526 „
Chloressigsäure . . .	7,971 „	14,427 „

Tr.

Julius Petersen. Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren[4]). — Vf. hat die Elektrolyse mit den schwach sauren Lsgg. der Kaliumsalze der betreffenden organischen Säure bei 0° mit einem Strom von etwa $^1/_2$ Amp. ausgeführt und die dabei auftretenden gasförmigen, flüssigen und festen Prodd. untersucht. Die App., in denen die Elektrolyse vorgenommen wurde, waren mit O-freier CO_2 gefüllt und hatten verschiedene Form, je nachdem die Pt-Elektroden getrennt oder zusammen in dem Zersetzungsgefäß sich befanden oder ihre gegenseitige Entfernung verändert werden sollte. Die Analyse der gasförmigen Bestandteile bei der Elektrolyse wurde vermittelst eines stark modifizierten Pettersonschen App. ausgeführt. *Ameisensäure* wurde in Form ihres Na-Salzes bei 0° in 2 bis 25%iger Lsg. mit 0,5 bis 5,4 Amp. elektrolysiert. H und CO_2 entstanden hierbei in etwa gleichen Mengen neben wenig O. Bei starken Lsgg. ist der Einfluß der Stromstärke durchgehends gering, in schwachen Lsgg. nimmt die Menge der CO_2 mit steigender Stromstärke ab. *Essigsäure.* Durch frühere Arbeiten verschiedener Autoren über die Elektrolyse dieser Säure ist die Bildung von CO_2, O, H, C_2H_6 und CH_3COOCH_3 dargetan. Über die Entstehung von C_2H_4 sind die Ansichten geteilt und für das Auftreten von Methylacetat ist kein vollständiger Beweis gebracht. Als Vf. die Elektrolyse 331 Std. im Gange hielt, konnte er die beiden fraglichen Prodd. mit Sicherheit nachweisen. *Propionsäure.* Die Elektrolyse des Kaliumsalzes dieser Säure gibt O, H, CO_2, C_4H_{10}, C_2H_4 und $C_2H_5COOC_2H_5$. Der

[1]) Chemikerzeit. **24**, 285. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 94—95. — [3]) Daselbst **27**, 172; vgl. JB. f. 1898, S. 109. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **33**, 99—120, 295—325, 698—720.

Einfluß der Stromstärke ist gering, doch scheint bei Vergrößerung derselben die O-Menge abzunehmen und die Butanmenge zu wachsen. Mit steigender Verdünnung der Lsg. nimmt die Butanmenge ab, während die O-Menge wächst. Die Äthylenmenge steigt anfangs bei der Verdünnung, ihr Maximum ist bei 14 Proz. erreicht, dann nimmt sie bei der Verdünnung wieder ab. Die Menge des gebildeten C_2H_4 übertrifft diejenige des C_4H_{10} um ein beträchtliches. *Buttersäure.* Das K-Salz dieser Säure gab O, H, C_3H_6, C_6H_{14}, *Isopropylalkohol* und *Isopropylbutyrat.* Veränderungen in der Stromstärke besitzen keine große Wirkung, die O-Menge ist ungefähr konstant, klein sind die Schwankungen des H. C_3H_6 und C_6H_{14} steigen bei wachsender Stromstärke. Bei steigender Verdünnung nimmt die Menge der Kohlenwasserstoffe stark ab, während die H-Menge wächst. *Isobuttersäure.* Die Elektrolyse des Kaliumsalzes lieferte *Isopropylalkohol*, *Isopropylbutyrat*, kleine Mengen *Diisopropyl*, sowie O, H und C_3H_6. Die Stromstärke hat hier einen größeren Einfluß auf den Gang der Elektrolyse, als es bei Buttersäure der Fall ist. Dies gilt besonders für C_3H_6 und C_6H_{14}. *Isovaleriansäure.* Bei der Elektrolyse einer 33 %igen Lsg. des K-Salzes mit $^1/_2$ Amp. wurde bei lange dauernder Elektrolyse ein Öl erhalten, das aus *Diisobutyl*, *Trimethylisovalerianat*, etwas *Isobutylisovalerianat*, wenig *Isobutyraldehyd* und *Trimethylcarbinol* bestand. Die Gase enthielten viel H, wenig O und Isobutylen, sowie β-Butylen. Mit wachsender Stromstärke nimmt O ab, C_4H_8 aber zu. Die geringer auftretende Isobutylenmenge steigt stärker als die des β-Butylens. Mit zunehmender Verdünnung steigt O. *n-Valeriansäure* liefert Octan, *Butylvalerianat*, *Butylen*, *Butylalkohol*, *Butyraldehyd*, viel H und wenig O. *Trimethylessigsäure* gibt wahrscheinlich *Hexamethyläthan*, mit einem Isomeren gemischt, aber keinen Ester, ferner 2 *Butylene*, von denen *Isobutylen* vorherrscht und das andere wahrscheinlich β-Butylen ist. Die elektrolysierte Fl. enthielt ferner noch *Trimethylcarbinol*, das aus Isobutylen + H_2O entstanden sein muß. H tritt reichlich neben wenig O auf. *Capronsäure* scheidet, wenn das K-Salz elektrolysiert wird, ein Öl ab, das aus *n-Dekan*, wenig *Amylcapronat*, *Amylalkohol*, wenig *Amylen* und vermutlich dem *Aldehyd* $CH_3(CH_2)_3COH$ besteht. Das Amylen scheint die normale Verb. zu sein. Neben diesem scheint noch *Isopropyläthylen* gebildet zu werden. H ist viel, O wenig neben C_5H_{10} gebildet. Stromstärke sowohl als Konz. beeinflussen die Mengen der gasförmigen Prodd. wenig. *Oxalsäure.* Die Elektrolyse gibt neben wenig O viel CO_2 und H. Veränderung der Stromstärke hat keinen Einfluß auf die Zus. des Gasgemisches, starke Verdünnung der Salzlsg. erhöht den O. *Malonsäure.* Bei sehr lange andauernder Elektrolyse von Kaliummalonat entstehen neben H, O, CO_2 und CO verschwindend kleine Mengen von C_2H_4. Die Menge des CO wächst schwach durch Vergrößerung der Stromstärke, ansehnlich durch Vergrößerung der Konz. *Bernsteinsäure* lieferte O, H und C_2H_4 neben CO_2. Zunehmende Stromstärke erhöht die Menge des C_2H_4, desgleichen die Konz. *Isobernsteinsäure* liefert wenig CO, C_2H_4 und Acetaldehyd neben H, O und CO_2. Stromstärke und Konz. üben nur einen geringen Einfluß auf die Menge von C_2H_4. *Pyroweinsäure* gibt neben H, O, CO_2 *Propylen, primären* und *sekundären Propylalkohol.* Auf die Propylenmenge sind Stromstärke und Konz. ohne

größeren Einfluß. *Äthylmalonsäure* liefert H, O, CO_2, *Propylen und Propylalkohol.* Die Propylenmenge wächst mit der Stromstärke und der Konz. *Sebacinsäure* gab bei 0,5 bis 2 Amp. eine verschwindend kleine Menge CO_2. Die lange anhaltende Elektrolyse von Kaliumsuccinat führte neben Aldehyd zu Äthylalkohol. Von letzterem nimmt Vf. an, daß er durch Hydrieren von dem durch Oxydation von C_2H_4 gebildeten Aldehyd entsteht. Entsprechend entsteht bei Kaliummalonat Formaldehyd und Methylalkohol. Die Bildung von Isopropylalkohol bei der Elektrolyse von Pyroweinsäure erklärt Vf. durch H_2O-Anlagerung an Propylen. Außer dieser Alkoholbildung geht auch eine direkte Oxydation der Olefine vor sich, es entsteht Aldehyd, und dieser wird dann zu primärem Alkohol red. *Tr.*

N. Schoorl. Über die Isolierung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren [1]). — Berücksichtigt sind Ameisen-, Essig-, Benzoë-, Salicyl-, Bernstein-, Milch-, Oxal-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure. Die mit H_2SO_4 schwach angesäuerte Mischung (aus der andere organische Verbb. ev. vor dem Ansäuern mit Ä. extrahiert sind) wird im Dampfstrom destilliert, wodurch die ersten vier Säuren übergehen. Sie sind ohne Schwierigkeiten zu erkennen. Die rückständige Lsg. wird, am besten in dem abgebildeten Baas-Bosmannschen Extraktionsapp., systematisch mit Ä. extrahiert, in der Weise, daß man etwa alle 6 Stdn. die Extraktion unterbricht und die äth. Lsg. untersucht und eine neue Extraktion folgen läßt. Infolge ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in W. und Ä. gehen durch die fraktionierte Extraktion die einzelnen Säuren, wenn auch nicht ganz getrennt, successive in Lsg. Beispielsweise wurde so aus einer Lsg. von je 0,5 g der letzten sechs Säuren, zusammen in 20 g W. gelöst, bei den einzelnen Extraktionen erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	Rest
Dauer der Extraktion	7 Stdn.	8 Stdn.	11 Stdn.	20 Stdn.	nicht extr.
Gewicht des Extraktes	1,7 g	0,6 g	0,35 g	0,3 g	0,05 g
bestehend aus	Bernsteinsäure Milchsäure Oxalsäure Äpfelsäure	Milchsäure Oxalsäure Äpfelsäure Citronensäure Weinsäure	(III. und IV.:) Äpfelsäure Citronensäure Weinsäure		Weinsäure

Die weitere Trennung der einzelnen Gruppen erfolgt durch die Ca-Salze, die nach ihrer Schwerlöslichkeit in W. die Reihenfolge Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure bilden, in näher beschriebener Weise. Die Erkennung der einzelnen Säuren wird eingehend beschrieben. *S.*

N. Schoorl. Über die Trennung und den Nachweis der am meisten vorkommenden organischen Säuren [2]). — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der vorgenannten Arbeit. *Bsch.*

Fin Sparre. Zur Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart von Essigsäure [3]). — Vf. findet das zu vorstehendem Zweck von Leys [4]) angegebene Verfahren umständlich und zeitraubend. Schneller und

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 367—370. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 33—61. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 105—106. — [4]) Daselbst 38, 677.

genauer führt zum Ziele ein Verfahren von Portes und Ruyssen[1]), dessen Beschreibung jedoch einen Druckfehler enthalten muß. Berichtigt lautet es: 25 ccm einer 1%igen (nicht 10%igen) Lsg. der zu untersuchenden Fl. werden mit 5 g Natriumacetat und 200 ccm einer 4,5%igen Sublimatlsg. 1 bis $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten auf 500 ccm verd. Man bestimmt dann, wieviel ccm der filtrierten Fl. verbraucht werden auf 1 g KJ bis zur Rotfärbung. Daraus ermittelt man den Gehalt an Ameisensäure. *S.*

J. Schütz. Zur Bestimmung und Trennung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nach der Methode von K. R. Haberland[2]). — Das Bedenken, ob Säuren mit so kleiner Dissoziationskonstante wie die genannten mit einer so schwachen Base wie ZnO in wäss. Lsg. beständige Salze bilden könnten, veranlaßte den Vf., bekannte Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure mit überschüssigem ZnO und etwas $ZnSO_4$ auf dem Wasserbade zur Trockne zu dampfen. Hierbei gingen von der Ameisensäure 10,5 Proz., von der Essigsäure 73,9 Proz., von der Buttersäure 82,3 Proz. verloren. Ähnliche, wenn auch etwas günstigere Verhältnisse bestehen für die Bleisalze dieser Säuren. Beide Basen eignen sich demnach nicht zur quantitativen Bestimmung dieser Säuren nach Haberlands Methode. *S.*

Alexius Albitsky. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren[3]). *Bl.*

F. Krafft und W. Rosiny. Über Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$[4]). — Bei der Darst. hochmolekularer Säureanhydride aus den entsprechenden Säurechloriden und Alkalisalzen ist besonders auf Reinheit und vollkommene Trockenheit des Ausgangsmaterials zu achten. *n-Heptylsäureanhydrid*, $C_{14}H_{26}O_3$, Smp. 17°, Sdp.$_{15}$ 164,5°; *n-Octylsäureanhydrid*, $C_{16}H_{30}O_3$, Smp. — 1°, Sdp.$_{15}$ 186°; *n-Nonylsäureanhydrid*, $C_{18}H_{34}O_3$, Smp. 16°, Sdp.$_{15}$ 207°; *n-Laurinsäureanhydrid*, $C_{24}H_{46}O_3$, Smp. 41°; *Myristinsäureanhydrid*, $C_{28}H_{54}O_3$, Sdp.$_0$ 198°, Smp. 51°; *Palmitinsäureanhydrid*, $C_{32}H_{62}O_3$ (Smp. nahe dem Smp. der Palmitinsäure). Diese Anhydride sind noch reaktionsfähig. So resultiert aus Na-Palmitat, Benzaldehyd und Palmitinsäureanhydrid das Homologe der Zimtsäure, die *Phenylheptadecylensäure*, $C_{23}H_{36}O_2$, Smp. 87 bis 88°, Ag-Salz, $C_{23}H_{35}O_2Ag$. *Bl.*

A. Béhal. Über die gemischten Anhydride fetter und aromatischer Säuren[5]). — Im Widerspruch mit früheren Angaben wurde folgendes gefunden: Die *gemischten Anhydride* sind zweifellos als chemische Verbb. existenzfähig, sie sind aber, sofern sie nicht kristallisieren, nicht rein zu erhalten. Sie sind ferner wenig beständig und zerfallen schon unter dem Einfluß der Wärme in 2 Moll. symmetrischer Anhydride. Der C-ärmere Anteil der gemischten Anhydride ist der chemisch aktivere, er reagiert mit NH_3, Phenylhydrazin, Alkoholen, HCl, während der C-reichere Anteil in das Säurehydrat übergeht. — Das angebliche *Benzo-*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 16, 250; Compt. rend. 82, 1504; vgl. JB. f. 1876, S. 1010. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 17—18; vgl. Haberland, daselbst 38, 217; JB. f. 1899, S. 947. — [3]) J. pr. Chem. [2] 61, 98—101; vgl. JB. f. 1899, S. 939. — [4]) Ber. 33, 3576—3579. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 23, 71—82; Ann. chim. phys. [7] 19, 274—288.

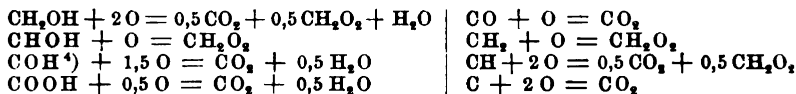
stearinsäureanhydrid, welches Malerba[1]) aus Benzoylchlorid und Na-Stearat erhielt, ist in Wirklichkeit *Stearinsäureanhydrid*, Smp. 72°. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid[2]) tritt ein Gleichgewichtszustand ein, welcher mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens variiert. Das erhaltene gemischte Anhydrid schließt stets größere oder geringere Menge Benzoësäureanhydrid ein. Aus letzterem stammt etwaiges Benzamid, das reine gemischte Anhydrid liefert mit NH_3 (1 Mol.) ausschließlich Acetamid und Benzoësäure, ebenso mit Phenylhydrazin essigsaures Phenylhydrazin und Benzoësäure. Das von Autenrieth (a. a. O.) dargestellte *Acetoisovaleriansäureanhydrid* war nicht rein, es enthielt Isovaleriansäureanhydrid, von welchem das erhaltene isovaleriansaure Phenylhydrazin stammte. Letzteres war ebenfalls nicht rein, es enthielt essigsaures Salz (Smp. 129°) und schmolz daher anstatt bei 111 bis 112° bei 102°. Beim Erwärmen mit A. (8 g) liefert das *Acetobenzoësäureanhydrid* (28 g) vorwiegend Essigsäureäthylester (11 g) und Benzoësäure (19,15 g) und nur eine geringe Menge Benzoësäureäthylester, beim Einleiten von HCl-Gas weitaus vorwiegend Acetylchlorid und anhydridhaltige Benzoësäure und nur Spuren von Benzoylchlorid. *Fa.*

Henry J. Horstman Fenton und H. O. Jones. Die Oxydation organischer Säuren in Gegenwart von Eisenoxydul[3]). — Die Versuche wurden bei 0 bis 15° in der Weise ausgeführt, daß auf 1 Mol. Säure (gelöst in, bzw. gemischt mit wenig W.) 1 Atom O in Form von H_2O_2 und $^1/_8$ Atom Fe, meist in Form von $FeSO_4$, zur Anwendung kamen. *Essig-*, *Monochloressig-*, *Oxal-*, *Malon-*, *Bernstein-*, *Dibrombernstein-*, *Fumar-* und *Maleïnsäure* werden dabei nicht angegriffen, dagegen *Ameisen-*, *Glycol-*, *Milch-*, *Tartron-*, *β-Hydroxybutter-*, *Wein-*, *Äpfel-*, *Zucker-*, *Schleim-*, *Brenzschleim-*, *Acetylendicarbon-*, *Acetondicarbon-*, *Dihydroxywein-*, *Dihydroxymaleïn-*, *Benzoë-* und *Pikrinsäure* rasch, *Citronen-* und *β-Jodpropionsäure* langsamer oxydiert. Nur *Brenzweinsäure* wird unter denselben Bedingungen auch ohne Ggw. von Fe durch H_2O_2 sofort angegriffen. *Glycolsäure* liefert *Glyoxylsäure*, welche in Form des *Hydrazons*[4]), $CH(N_2HC_6H_5).COOH$, orangegelbe Nadeln, Smp. 137° (Zers.), isoliert wurde. Aus *Milchsäure* wurde *Brenzweinsäure* erhalten, deren *Hydrazon* lange, blaßgelbe Nadeln vom Smp. 192° bildet und welche leicht weiter oxydiert wird (s. oben). *Tartronsäure* liefert *Mesoxalsäure*, Smp. des *Hydrazons* 171 bis 171°[5]). Aus *Glycerinsäure* entsteht *Hydroxybrenzweinsäure*, $CH_2OH.CO.COOH$[6]), deren *Hydrazon* (kurze Prismen) im reinen Zustande bei 207 schm. und eine *Na-Verb.* vom Smp. 235 bis 237° in glänzenden, gelben Platten oder Nadeln liefert. Das *Pyrazolon* bildet orangegelbe Nadeln vom Smp. 148°. Die Säure ist durch eine intensiv violette Farbenrk. mit $FeCl_3$ ausgezeichnet. *Äpfelsäure* liefert bei vorsichtiger Oxydation in einer Kälte-

[1]) Ann. Chem. 91, 104; JB. f. 1854, S. 446. — [2]) Vgl. Autenrieth, Ber. 20, 3189; JB. f. 1887, S. 1574. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 69—76; vgl. auch JB. f. 1899, S. 941. — [4]) Vgl. Elbers, Ann. Chem. 227, 341; JB. f. 1885, S. 1084. — [5]) Elbers (Ann. Chem. 227, 355; JB. f. 1885, S. 1084) gibt 158 bis 164°, Clemm (Ber. 31, 1450; JB. f. 1898, S. 1497) 174° an. — [6]) Dieselbe Säure wurde von Nastvogel (Ann. Chem. 248, 85; JB. f. 1888, S. 1351) als *Glyoxalcarbonsäure* angesprochen.

mischung *Oxalessigsäure*, ohne Kühlung in guter Ausbeute eine Säure, welche, den Analysen des *Hydrazons* (lange, orangegelbe Prismen vom Smp. 217 bis 219°) nach, wahrscheinlich eine *Dihydroxymaleïnsäure* oder ein Isomeres derselben von der Formel COOH . CHOH . CO . COOH ist. *Fa.*

L. Perdrix. Oxydation der zweibasischen Säuren der Fettreihe durch saures Kaliumpermanganat [1]). — Vf. hat früher [2]) gezeigt, daß die Oxydation der mehratomigen Alkohole und ihrer Derivate durch eine heiße, mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von $KMnO_4$ unter Bildung von Ameisensäure, CO_2 und H_2O derart verläuft, daß jedes C-Atom des Mol. je nach seiner Bindungsweise an H und O eine bestimmte Oxydation erfährt. Um die damals aufgestellten Regeln zu befestigen und zu erweitern, hat Vf. die Oxydation weiterer Substanzen derart untersucht, daß die Menge des verbrauchten $KMnO_4$, des entstehenden CH_2O_2 und CO_2 festgestellt wurde. I. Substanzen, die sich nach den allgemeinen Regeln oxydieren. 1. *Gruppe CO.* Die Regel $CO + O = CO_2$, die aus der Oxydation der Lävulose, ($C_6H_{12}O_6 + 8\,O = 2\,CO_2 + 4\,CH_2O_2 + 2\,H_2O$), und des Inulins, ($C_{12}H_{20}O_{10} + 16\,O = 4\,CO_2 + 8\,CH_2O_2 + 2\,H_2O$), abgeleitet war, wird auch bestätigt durch die Oxydation der *Mesoxalsäure*, ($COOH{-}CO{-}COOH + 2\,O = 3\,CO_2 + H_2O$), und der *Acetondicarbonsäure*, ($COOH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}COOH + 6\,O = 3\,CO_2 + 2\,CH_2O_2 + H_2O$). Dagegen wird bei der *Pyrotraubensäure* wie bei Milchsäure [2]) die Gruppe $CH_3{-}CO$ zu Essigsäure oxydiert: $CH_3{-}CO{-}COOH + O = CH_3COOH + CO_2$. 2. *Gruppe CH_2.* Die Regel $CH_2 + O_2 = CH_2O_2$ ist schon an der Acetondicarbonsäure bestätigt (s. oben). Sie folgt auch aus der Oxydation der *Itaconsäure*, ($CH_2 : C(COOH){-}CH_2{-}COOH + 7\,O = 3\,CO_2 + 2\,CH_2O_2 + H_2O$), aus welcher sich zugleich die Regel $C + O_2 = CO_2$ ergibt. 3. *Gruppe COH.* Die Oxydation der *Citronensäure*, die schon Péan de Saint-Gilles [3]) mit abweichenden Resultaten untersucht hat, gibt bei hinreichend verd. Lsg. und nicht zu viel H_2SO_4 (z. B. 1,705 g Citronensäure gelöst in 60 g W. und 10 ccm H_2SO_4; die verbrauchte Lsg. von $KMnO_4$ betrug 270 ccm) Resultate, welche die früher aufgestellte Regel $COH + 1{,}5\,O = CO_2 + 0{,}5\,H_2O$ bestätigen ($COOH{-}CH_2{-}COH(COOH){-}CH_2{-}COOH + 7\,O = 4\,CO_2 + 2\,CH_2O_2 + 2\,H_2O$). 4. *Gruppe CH.* Die Regel $CH + 2\,O = 0{,}5\,CO_2 + 0{,}5\,CH_2O_2$ ergibt sich aus der Oxydation der *Fumar-* und *Maleïnsäure* ($COOH{-}CH{=}CH{-}COOH + 5\,O = 3\,CO_2 + CH_2O_2 + H_2O$) und der *Aconitsäure* ($COOH{-}CH{=}C(COOH){-}CH_2{-}COOH + 7{,}5\,O = 4{,}5\,CO_2 + 1{,}5\,CH_2O_2 + 1{,}5\,H_2O$). Vf. schließt aus den bisherigen Versuchen, daß die Oxydation der Bestandteile aller Moll., welche keine Alkyle enthalten, nach folgenden Regeln verläuft:

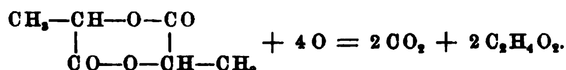


$CH_2OH + 2\,O = 0{,}5\,CO_2 + 0{,}5\,CH_2O_2 + H_2O$	$CO + O = CO_2$
$CHOH + O = CH_2O_2$	$CH_2 + O = CH_2O_2$
COH [4]) $+ 1{,}5\,O = CO_2 + 0{,}5\,H_2O$	$CH + 2\,O = 0{,}5\,CO_2 + 0{,}5\,CH_2O_2$
$COOH + 0{,}5\,O = CO_2 + 0{,}5\,H_2O$	$C + 2\,O = CO_2$

II. *Normale zweibasische fette Säuren.* Diese Säuren von der Bernsteinsäure an werden von saurer $KMnO_4$-Lsg. fast gar nicht angegriffen

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 645—660. — [2]) Daselbst [3] **17**, 100. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **55**, 1859. — [4]) Gleichgültig, ob tertiärer A. oder Aldehyd.

(untersucht wurden Glutarsäure, n-Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure). III. *Zweibasische fette Säuren, die Alkyle enthalten.* Analog der *Malonsäure*, welche nach Gleichung $COOH{-}CH_2{-}COOH + 3\,O = 2\,CO_2 + CH_2O_2 + H_2O$ oxydiert wird, gibt *Isobernsteinsäure* Essigsäure ($COOH{-}CH(CH_3)COOH + 3\,O = 2\,CO_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$) und *Äthylmalonsäure* Propionsäure ($COOH.CH(C_2H_5).COOH + 3\,O = 2\,CO_2 + C_3H_6O_2 + H_2O$). Es folgt hieraus die Regel $=$CHAlk. $+ 2\,O =$ Alk. $-$COOH, die auch durch die Oxydation des *Lactids* bestätigt wird.



Die Beständigkeit der alkylhaltigen Gruppe $CH_3{-}C$ ist auch an der Oxydation der *Citra- und Mesaconsäure* ersichtlich ($COOH{-}C(CH_3):CH{-}COOH + 4{,}5\,O = 2{,}5\,CO_2 + 0{,}5\,CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + 0{,}5\,H_2O$). Gewöhnliche *Pyroweinsäure* wird sehr schwierig oxydiert ($COOH{-}CH(CH_3)CH_2{-}COOH + 5\,O = 2\,CO_2 + CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$), was mit ihrer Struktur als substituierter Bernsteinsäure erklärt wird. *S.*

Élophe Bénech. Einwirkung des Phenylisocyanats und des Phenylisothiocyanats auf die zweibasischen Säuren[1]). — Haller hat durch Einw. von Phenylisocyanat auf Bernsteinsäure, Glutarsäure und Camphersäure außer den Anhydriden dieser Säuren einerseits Phenylsuccinimid, andererseits Glutarsäure- und Camphersäuredianilid erhalten, welche bei höherer Temperatur die entsprechenden Imide geben. Vf. hat gefunden, daß diese Rk. eine allgemeine zur Darst. von Dianiliden zweibasischer Säuren ist. *Malonsäure* reagiert mit 2 Tln. Phenylisocyanat bei 90° lebhaft, die Temperatur steigt bis 170°. Durch Umkristallisieren des Prod. aus siedendem A. wird *Diphenylmalonimid* (Malonsäuredianilid) in Nadeln vom Smp. 224° erhalten, unl. in W., sehr wl. in Ä., l. in Eisessig. *Sebacinsäure* reagiert weniger lebhaft, die Rk. ist bei 150° beendigt. Das *Dianilid* bildet kleine rhombische Blättchen vom Smp. 198°, unl. in W. und Ä., l. in A. und Chlf. Das analog erhaltene *Azelaïnsäuredianilid* kristallisiert aus siedendem Methylalkohol in prismatischen Nadeln vom Smp. 185°, sehr wl. in W., Ä., Bzl., l. in siedendem A. und in konz. HNO_3. — Phenylisothiocyanat wirkt auf Bernsteinsäure wie Phenylisocyanat, d. h. unter Bildung von Phenylsuccinimid (Smp. 155°), nur tritt statt der dort stattfindenden CO_2-Entw. Entw. von COS ein. Mit Sebacinsäure wird deren Dianilid neben COS erhalten. In diesen Fällen wirkt also das Thiocyanat wie Cyanat. Dagegen gab Malonsäure, mit Phenylisothiocyanat erhitzt, Diphenylharnstoff (Smp. 235°) und Acetanilid, ebenso Äthylmalonsäure *Butyranilid* (Smp. 97 bis 98°). *S.*

Fr. Fichter und Camille Dreyfus. Über das Verhalten zweibasischer β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge[2]). — Wie Fittig nachwies, spalten alle einbasischen β-Oxysäuren beim Kochen mit NaOH W. ab. Dieselbe Beobachtung machen Vff. bei zweibasischen β-Oxysäuren. Aus *β-Oxyglutarsäure* erhalten sie *Glutaconsäure*, aus *Äpfelsäure Fumarsäure*, aus *Isobutylparaconsäure Isobutylitaconsäure*, aus

---

[1]) Compt. rend. **130**, 920—923. — [2]) Ber. **33**, 1452—1455.

Phenylparaconsäure Phenylitaconsäure neben einer Säure, die wohl mit Fittigs Phenylisoparaconsäure identisch ist, aus *Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure α-Äthylidenglutarsäure.* *Bl.*

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

P. Alexatt. Über die Kristallform des Strontiumformiats [1]. — Aus stark gesättigten Lsgg., die durch Einw. von HCOOH auf $SrCO_3$ erhalten wurden, konnte Vf. für *Strontiumformiat*, $(HCOO)_2Sr + 2H_2O$, bei allen Temperaturen bis 55° rhombisch-hemiëdrische Kristalle gewinnen. $a:b:c = 0{,}6088:1:0{,}5942$, D. 2,2549. Die unsymmetrische Form der Ätzfiguren (mit W.) weist auf sphenoidische Hemiëdrie. Bei vorsichtigem Erhitzen der Kristalle über 60° beobachtet man auf den Kristallflächen Zers.-Figuren. Bei 65° erhält man im Thermostaten das H_2O-freie Salz $(HCOO)_2Sr$. Dieses Salz ist gleichfalls rhombisch-hemiëdrisch, $a:b:c = 0{,}7841:1:0{,}8297$, D. 2,6975, zeigt Neigung zur Zwillingsbildung. *Tr.*

A. Béhal. Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure [2]. — Fortsetzung der früheren Untersuchung [3]. Die Bestimmung des *Ameisenessigsäureanhydrids* beruht auf seiner Zers. durch Chinolin zu CO. Nimmt man an, daß diese in der Wärme vollständig ist, so kann man feststellen, daß die Menge des aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid gebildeten gemischten Anhydrids mit der Menge des Essigsäureanhydrids wächst, bis dasselbe 1 Mol. auf 1 Mol. Ameisensäure beträgt, dann aber konstant bleibt, und zwar 68,5 Proz. der Mischung beträgt. In der früher beschriebenen Weise läßt sich eine Fraktion von 69,4 Proz. isolieren, deren Gehalt durch weiteres Rektifizieren im Vakuum sich bis auf 89 Proz. steigern läßt. *Einw. des gemischten Anhydrids auf einwertige Alkohole.* Die Isolierung des Anhydrids ist hierzu nicht nötig. Man mischt gleiche Moll. wasserfreie Ameisensäure und Acetanhydrid unter Kühlung mit Eis, läßt die Temperatur allmählich, schließlich bis zu 50° steigen. Man fügt dann $^{10}/_{11}$ Mol. des Alkohols in kleinen Mengen zu, so daß die Temperatur nicht über 50° steigt. erhält noch einige Zeit hierbei und isoliert den entstandenen Ester je nach seinem Verhalten gegen W. durch W. oder Salzlsg. oder auch durch direkte Dest. *Caprylformiat*, $C_6H_{13}-CH(CH_3)O-CHO$, Fl. vom Sdp. 186 bis 187° und gurkenähnlichem Geruch. D.° = 0,8852. *Heptylformiat* [4], $C_6H_{13}-CH_2-OCHO$, Sdp. 177°, D. = 0,893. *Allylformiat.* C_3H_5O-CHO, riecht angenehm ätherisch. Sdp. gegen 87° [5]. Bei der Einw. des Anhydrids auf Linalol entsteht gleichzeitig etwas Geraniol, so daß das Prod., das nur 25 Proz. beträgt und den $Sdp._{30}$ 125 bis 127°. D.° = 0,9672 zeigt, ein Gemenge von Linalylformiat und Geranylformiat ist. *Benzylformiat*, $C_6H_5CH_2-OCHO$. Von angenehmem Fruchtgeruch. $Sdp._{747}$ 202 bis 203°. $D.^{28} = 1{,}081$. *d-Bornylformiat*, $C_{11}H_{18}O_2$ [6]).

---

[1]) Zeitschr. Krist. 32, 504—506. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 20, 411—432; Bull. soc. chim. [3] 23, 745—760. — [3]) Compt. rend. 128, 1400—1403; JB. f. 1899, S. 946. — [4]) Schon beschrieben von Gartenmeister, Ann. Chem. 233, 255; JB. f. 1886, S. 72. — [5]) Abweichend von Tollens Angaben. — [6]) Vgl. Bertram und Walbaum, J. pr. Chem. [2] 49, 7; JB. f. 1894, S. 1717.

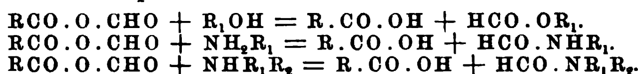
Sdp.$_{21}$ 106 bis 108°, D.^{0} = 1,027, D.^{22} = 1,009. α_D[1]) = + 48° 45′. *l-Bornylformiat*, $C_{11}H_{18}O_2$ [2]). Sdp.$_{21}$ 106 bis 108°. D.^{0} = 1,026, D.^{22} = 1,009. α_D[1]) = — 48° 56′. *Terpinylformiat*, $C_{11}H_{18}O_2$, aus Terpinol vom Smp. 35°. Sdp.$_{30}$ 127 bis 128°. D.^{0} = 0,9945. Durch Verseifung wird das Terpinol unverändert zurückerhalten. *Menthylformiat*, $C_{11}H_{10}O_2$. Sdp. 219°. D.^{0} = 0,9499, D.^{15} = 0,9396. α_D[1]) = — 80,17°. *Cinnamylformiat*, C_6H_5–CH=CH–CH_2–O–CHO. Sdp.$_{23}$ 138 bis 139°. D^{0}. = 1,086. *Caryophyllenylformiat*, $C_{16}H_{26}O_2$. Sdp.$_{20}$ 165 bis 167°. D.^{0} = 1,0266. *Santalylformiat*, $C_{16}H_{26}O_2$. Sdp.$_{27}$ 175 bis 178°. D.^{0} = 1,0180. Die *Ameisensäureester der Glycole* werden in derselben Weise erhalten, und zwar Monoformine mit 1 Mol. des gemischten Anhydrids, Diformine mit einem Überschuß desselben. Beide sind schwierig zu reinigen. *Glycoldiformin*, $C_2H_4(O.CHO)_2$. Sdp.$_{25}$ 89 bis 89°. D^{0} = 1,193. *Pinakonmonoformin*, $C_2(CH_3)_4(OH)$O–CHO. Sdp.$_{20}$ gegen 90°. *Phenylglycoldiformin*, C_6H_5–CH(OCHO)–CH_2–OCHO. Ölige Fl. von angenehmem Geruch. Sdp.$_{25}$ 164 bis 165°, D.^{0} = 1,2091. *Terpindiformin*, $C_{12}H_{20}O_4$. Etwas zähe Fl. von Orangengeruch. Sdp.$_{40}$ 176 bis 177°. D.^{27} = 1,067. Mit Glycerin gibt Ameisensäureanhydrid leicht das *Monoformin*, jedoch nicht ganz rein. Durch einen Überschuß des Anhydrids bildet sich nur das *Acetodiformin*, $C_3H_5(OCHO)_2(OCOCH_3)$, vom Sdp.$_{27}$ 157°, D^{0} = 1,249. Auf *Phenole* wirkt das gemischte Anhydrid in der Kälte nicht ein; in der Wärme entstehen nicht Ameisensäure-, sondern Essigsäureester. Erhalten wurden so Phenylacetat, β-Naphtylacetat und *Guajacylacetat* (Sdp.$_{50}$ 143°, D.^{0} = 1,156). Die Einw. des Anhydrids auf *Amine* führt zu Derivaten der Ameisensäure. Ammoniak gibt *Formamid* (Smp. + 3°), Anilin in Bzl.-Lsg. *Formanilid* (Smp. 47°), Methylanilin *Methylformanilid*, $C_6H_5N(CH_3)CHO$, vom Smp. + 8°, Sdp.$_{20}$ 142°, D.^{0} = 1,107, ll. in A.; o-Amidophenol *o-Formamidophenol*, $C_6H_4(OH)$NH–CHO, das aus sd. W. oder aus einer Mischung von Bzl. und A. kristallisiert. Smp. 125°. Ll. in A., wl. in Bzl., selbst in der Wärme. p-Äthoxyanilin gibt *p-Äthoxyformanilid*, C_2H_5O–C_6H_4–NH –CHO, aus sd. W. kristallisierend. Smp. 68,5°. L. in A., besonders in der Wärme; o-Phenylendiamin gibt *Methenylphenylamidin*, $C_6H_4<{}^{N}_{NH}>CH$, Smp. 167°. Phenylhydrazin liefert *Formylphenylhydrazin* (Smp. 145°) neben etwas *Acetylphenylhydrazin* (Smp. 129°), Harnstoff stets *Monoformylharnstoff* (Smp. 159°), auch mit überschüssigem Anhydrid. Die Anhydride der Propion-, Butter- und Isovaleriansäure geben mit Ameisensäure ebenfalls gemischte Anhydride, welche zwar nicht rein isoliert wurden, aber sich analog verhielten, z. B. sämtlich mit Caprylalkohol Caprylformiat, mit Anilin Formanilid gaben. Benzoësäure scheint mit Ameisensäure ebenfalls ein Anhydrid zu bilden, das aber unter CO-Entw. schnell zerfällt. *S.*

Auguste Béhal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Estern und Amiden der Ameisensäure. [D. R.-P. Nr. 115 334] [3]). — Man erhält **bekannte und neue** *Ameisensäurederivate*, z. B. *Caprylformiat*, *Hexyl-*

---

[1]) Es ist wohl $[\alpha]_D$ gemeint. Ref. — [2]) Vgl. Tschúgaeff, Ber. 31, 1775; JB. f. 1898, S. 818. — [3]) Patentbl. 21, 1561.

formiat, *Formamid*, *Formylphenylhydrazin* usw., durch Einw. der nach Patent Nr. 113165 [1]) darstellbaren gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren auf Alkohole bzw. NH_3 oder seine Substitutionsprodd.



$$RCO.O.CHO + R_1OH = R.CO.OH + HCO.OR_1.$$
$$RCO.O.CHO + NH_2R_1 = R.CO.OH + HCO.NHR_1.$$
$$RCO.O.CHO + NHR_1R_2 = R.CO.OH + HCO.NR_1R_2.$$

Die mit diesem Verfahren erhaltenen Prodd. sollen in der Pharmazie, Parfümerie und Zuckerbäckerei Verwendung finden. *Oett.*

Auguste Béhal in Paris. Verfahren zur Darstellung der gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren. [D. R.-P. Nr. 113165] [2]). — Man erhält wahre Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren durch Einw. wasserfreier Ameisensäure auf die Anhydride der betreffenden Säuren, Extrahieren der frei gewordenen aliphatischen Säure mit Petroleumäther oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel und Rektifizieren des Rk.-Prod. im Vakuum. Die gemischten Anhydride entwickeln mit tertiären Basen (Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin) reichliche Mengen CO. Mit Alkoholen reagieren sie unter Bildung der entsprechenden Ameisensäureester. Desgleichen verbinden sie sich mit NH_3, und dessen Substitutionsprodd. Die neuen Körper *(gemischte Anhydride der Ameisensäure mit aliphatischen Säuren)* dienen zur Darst. von Formylderivaten der Alkohole (Parfümerie, Destillerie, Bonbonfabrikation usw.) oder von Formylderivaten des NH_3, oder substituierten NH_3 (anwendbar in der Pharmazie usw.). *Oett.*

F. A. Bühler. Die Holzdestillation der Neuzeit [3]). — Eine sehr übersichtliche, durch Pläne, Zeichnungen und Rentabilitätsberechnungen gestützte Darstellung der *Holzverkohlung*, wie sie heute im Großbetrieb ausgeführt wird. *Buchenholz* liefert, auf Trockensubstanz berechnet, durchschnittlich 8 Proz. *Graukalk* (rohen essigsauren Kalk), 1 Proz. *Methylalkohol*, 24 Proz. Holzkohlen, 8 Proz. Teer. Ungelöste Probleme sind das rationelle Trocknen des Holzes und eine lohnende Verwertung des Teeres. *Fa.*

F. A. Bühler. Beitrag zur Kenntnis der Fabrikation der Essigsäure und des Acetons, sowie von Briketts aus Holzkohlen [4]). — Die Gewinnung von *Essigsäure* aus essigsaurem Kalk durch Zers. mit H_2SO_4 und Dest., von *Aceton* durch trockene Dest. des essigsauren Kalkes, die Brikettierung von Holzkohlenklein, mit oder ohne Zusatz von Teer, wird vom technischen Standpunkte aus beschrieben. Beigefügt sind Pläne einer ganzen Fabrikanlage einschließlich der Apparatur. *Fa.*

Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel. Verfahren zur Reinigung von rohem Holzessig. [D. R.-P. Nr. 107094] [5]). — Um den rohen Holzessig von seinen harzigen Bestandteilen zu befreien, wird er vor der Dest. 1 bis 2 Stunden im Autoklaven bei 5 atm. Druck erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Nach einem weiteren Patent

[1]) Patentbl. 21, 1279; vgl. folgendes Referat. — [2]) Patentbl. 21, 1279. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 155—165. — [4]) Daselbst, S. 637—643. — [5]) Patentbl. 21, 155.

derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 107227][1]) werden die Dämpfe des rohen Holzessigs durch auf etwa 100° erhitzte verd. H_2SO_4 geleitet, wodurch sich die Verunreinigungen harzig abscheiden. *Oett.*

C. Blacher. Über Röstholz[2]). — Die Behauptung, daß man beim Erhitzen des Holzes auf 270 bis 280° noch spaltbares Holz als Dest.-Rückstand erhalte und zugleich aus den Destillaten dasselbe Quantum *Essigsäure* gewinnen könne wie bei der intensiven Dest. bis zur Bildung der Schwarzkohle, wird durch praktische Versuche widerlegt. Mit der Zunahme der Essigsäure in den Dest.-Prodd. geht die Abnahme der Festigkeit des Holzes Hand in Hand, da vermutlich die dieselbe bedingenden Substanzen an der Essigsäurebildung teilnehmen. Dagegen liegt zwischen der Abspaltung von Essigsäure und dem Auftreten des Teeres bei etwa 300° eine scharfe Grenze. Gut spaltbares *Röstholz* wird schwerlich jemals fabrikmäßig dargestellt werden, und die partielle Dest. bis zu einer Temperatur von 300° C wird, wenn überhaupt, erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten praktisch möglich werden. *Fa.*

Zur Bestimmung der Essigsäure im rohen Calciumacetat (Graukalk[3]). — Die Essigsäure im *rohen Calciumacetat* (Graukalk, Rotsalz) wird nach dem Verfahren von Fresenius, d. h. durch Dest. mit Phosphorsäure bestimmt. Dieses gibt aber verschiedene Resultate, je nachdem die Dest. schnell oder langsam ausgeführt wird. Das Titrationsverfahren nach Sonnenschein unter Anwendung von Methylorange ist wegen der Färbung des rohen Calciumacetats unbrauchbar. Alle bei der Sache interessierten Chemiker werden deshalb angeregt, ihre Erfahrungen über dieselbe mitzuteilen. *S.*

V. Delfino und M. Miranda. Über ein Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure[4]). — Gibt man zu mit Tierkohle entfärbtem Essig oder *Essigsäure* eine konz. Lsg. von $FeCl_3$, so erhält man beim Erwärmen der dunkelroten Fl. eine gelatinöse Masse, die sich sogleich in Essigsäure und hydratisches Fe_2O_3 spaltet. Bestimmt man nun die Menge von Fe_2O_3 und multipliziert die hieraus berechnete Menge von Fe mit 3,21428571, so erhält man die gesuchte Menge Essigsäure. Einfacher bestimmt man das Fe, indem man das Fe_2O_3 in heißer konz. H_2SO_4 löst, das gebildete $Fe_2(SO_4)_3$ mittels eines Ag-Bleches red. und Fe mit $KMnO_4$ titriert. Die Fl. darf sich aber während dieser Manipulation nicht abkühlen, da sonst das abgeschiedene Ag_2SO_4 sich ausscheidet. Man kann daher auch nach vollendeter Reduktion durch Zufügen von HCl das Ag fällen und bestimmt dann im Filtrat vom AgCl das Fe volumetrisch. *Tr.*

Durieu. Notiz über ein neues Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung der Essige[5]). — Das Verfahren des Vfs. besteht darin, daß er bei dunkel gefärbtem *Essig*, bei dem die Titration Schwierigkeiten bereitet, ein abgemessenes Vol. desselben in einem graduierten Rohre

---

[1]) Patentbl. **21**, 155. — [2]) Chem. Ind. **23**, 508—511. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 1011. — [4]) Monit. scientif. [4] **14**, II, 696. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] **11**, 22—23.

mit einer $NaHCO_3$-Lsg. in Ggw. von A. schüttelt und das entwickelte Gasvolumen mit demjenigen vergleicht, welches man aus einer 7 %igen Essigsäure bei analoger Behandlung erhält. *Tr.*

R. E. Doolittle und W. H. Heß. Obstweinessig, seine festen Bestandteile und seine Asche [1]). — Da man künstlichen *Obstweinessig* in den Handel gebracht hat, bei dem der für normale Obstweinessige erforderliche Gehalt an festen Bestandteilen und Asche durch Verfälschungen erreicht war, so haben Vff. den festen Rückstand und die Asche unzweifelhaft reiner Obstweinessige geprüft. Die nach dem Abdampfen von reinem Obstweinessig erhaltenen festen Bestandteile besitzen einen angenehmen Apfelgeruch, drehen das polarisierte Licht nicht und red. Fehlingsche Lsg. wenig oder gar nicht. Die gefälschten Essige liefern beim Abdampfen einen melasseähnlichen Rückstand von scharf saurem Geruch, starkem Reduktions- und Drehungsvermögen. Die Asche zeigt bei den gefälschten Essigen besonders hohen Na- oder Ca-Gehalt, so daß man annehmen muß, daß sie aus Glucose, verd. Essigsäure und Soda bzw. CaO gefälscht sind. *Tr.*

Georg Frank in Wiesbaden. Verfahren zum Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des Holzessigs. [D. R.-P. Nr. 114275] [2]). — In einem hermetisch verschließbaren Apparat werden die Dämpfe bei 90 bis 95° eingeleitet und bewirken eine vollständige *Desinfektion* der Haare, ohne daß dieselben angegriffen werden. *Oett.*

Emilio Gabutti. Einwirkung des Chlorals auf die Chloressigsäuren [3]). — Kocht man *Chloral* mit *Monochloressigsäure* und monochloressigsaurem Natron längere Zeit am Rückflußkühler, fügt W. zu und destilliert im Dampfstrom, so geht ein aromatisch riechendes Öl, $C_6H_5O_4Cl_5$, über, unl. in W., ll. in Ä., während das monochloressigsaure Natron seiner ganzen Menge nach im Rückstand bleibt, sich also an der Rk. nicht beteiligt hat. Da das ölige Prod. bei längerem Kochen mit NaOH Chloralhydrat (? Ref.) und Monochloressigsäure liefert, so kann man es als $CCl_3-CH(OCOCH_2Cl)_2$ auffassen, analog der Verb. $CCl_3-CH(OCOCH_3)_2$, welche aus Chloral und Eisessig entsteht; Ausbeute 50 Proz. *Dichloressigsäure* gibt unter denselben Bedingungen mit Chloral die Verb. $C_6H_3O_4Cl_7 = CCl_3-CH(OCOCHCl_2)_2$, vom Sdp. 230°, doch ist die Ausbeute bedeutend geringer, da der größte Teil der reagierenden Stoffe unverändert bleibt. Ebenso entsteht mit *Trichloressigsäure*: $C_6HO_4Cl_9 = CCl_3-CH(OCO.CCl_3)_2$, ein bei 240 bis 242° sd. Öl von aromatischem Geruch, l. in Ä. Die Ausbeute war gering, weil bei der Dampfdestillation viel Chloroform erhalten wird. S.

R. Locquin. Einwirkung des Hexamethylentetramins auf die Ester der Chlor- und Bromessigsäure [4]). — Delépine [5]) hat gezeigt, daß sich die Alkylhaloide mit in Chloroform suspendiertem *Hexamethylentetramin* zu Additionsprodd. vereinigen, die durch alkoh. HCl in Diäthylmethylal, NH_4Cl und das entsprechende Alkylammoniumchlorid zerlegt werden: $(CH_2)_6N_4.RCl$ [6]) $+ 12\,C_2H_6O + 3\,HCl = 6\,CH_2(OC_2H_5)_2 + 3\,NH_4Cl + R.NH_3Cl$. Indem Vf. mit *Chloressigsäuremethylester*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 218—220. — [2]) Patentbl. 21, 1394. — [3]) Gazz. chim. ital. 30, I, 253—257. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 23, 660—663. — [5]) Daselbst [3] 17, 290; JB. f. 1897, S. 1548. — [6]) R = Alkyl.

genau ebenso verfuhr, erhielt er das *Additionsprodukt* $C_6H_{12}N_4 . CH_2Cl . CO_2CH_3$ beim Erkalten der sich bei der Rk. spontan erhitzenden Mischung in farblosen Kristallen vom Smp. 141°, äußerst l. in W., ziemlich l. in A., unl. in Ä., Chlf., Benzin. Sie lassen sich nicht ohne Veränderung aus A. umkristallisieren. Mit *Bromessigsäureäthylester* wurde das analoge Prod. $C_6H_{12}N_4 . CH_2Br—CO_2C_2H_5$ in kleinen, bei 172 bis 173° schm. Kristallen erhalten. Bei der Zers. desselben mit alkoh. HCl (die man zweckmäßig gesättigt und in starkem Überschuß anwendet) wird außer Chlorammonium und Diäthylformal *HCl-Glycocollester* erhalten, dem jedoch etwa $^1/_3$ HBr-Glycocollester beigemischt ist, wodurch der Smp. statt bei 144° bei 146° liegt. Deshalb wurde alkoh. HBr angewendet und so *HBr-Glycocolläthylester* gewonnen. Er bildete lange, durchsichtige Nadeln vom Smp. 166°, die sich jedoch von einem geringen Gehalt an NH_4Br nicht befreien ließen. Die Additionsprodd. des Hexamethylentetramins mit Chlor- oder Bromessigester werden durch Kochen mit A. tief verändert. Daher hatte auch Hartung[1]) bei der Ausführung dieser Rk. in alkoh. Lsg. HCl- bzw. HBr-Hexamethyltetramin erhalten. Die von demselben beschriebene Verb. $C_{14}H_{25}N_8ClO$ hat Vf. nicht erhalten. Analog der oben beschriebenen Rk. ist auch die Bildung von Glycocoll aus Hexamethylentetramin und Kaliumchloracetat[2]). *S.*

W. Sernow. Jodierung mit Hilfe von Jodchlorür und Jodbromür[3]). — Es sind eine ganze Reihe von Fällen bekannt, in denen bei der Einw. von ClJ auf organische Verbb. Cl-Derivate entstehen. Vf., welcher mit der Darst. von J-substituierten Fettsäuren beschäftigt war, suchte nun die Bedingungen festzustellen, bei denen JCl jodierend wirkt. Zuerst gelang es ihm, beim Erwärmen von Isobutyrylchlorid mit S_2Cl_2 und J 1-Jodisobuttersäure zu erhalten. Dann ersetzte er den S durch den gebräuchlicheren P. Für die Darst. von Br-substituierten Säuren muß man nach Volhardt die Prodd. im Verhältnis der Gleichung nehmen: $3 RH . COOH + P + 11 Br = 3 RBr . COBr + PO_3H + 5 HBr$. Um nun mittels JBr jodieren zu können, ersetzte Vf. in dieser Gleichung die 11 Br durch 8 Br + 3 J, so daß das Schema der Rk. jetzt ist: $3 RHCOOH + P + 8 Br + 3 J = 3 RJ . COBr + PO_3H + 5 HBr$. Da das Gemisch 8 Br : 3 J leicht zu kristallisieren beginnt, wurde es durch eine geringe Menge CS_2 verdünnt. Auf diese Weise wurde aus Essigsäure *Jodessigsäure*, Smp. 8,3°, erhalten, Bromessigsäure bildet sich hierbei nicht oder in nur sehr geringen Mengen. Um die Isovaleriansäure zu jodieren, wurde PCl_5 genommen (analog dem Bromierungsverfahren nach Bayer) und zu dem Gemisch JCl hinzugesetzt, das mit dem gleichen Gew. trockenem Chlf. verd. wurde. Die passendste Temperatur ist 65°. Es fand die Rk. statt: $C_5H_{10}O_2 + PCl_5 + JCl = C_5H_8JOCl + POCl_3 + HCl$. Dabei muß aber ein Überschuß von 10 bis 15 Proz. PCl_5 genommen werden, weil sonst sich Chlorisovaleriansäure bildet nach der Rk.: $C_5H_8JOCl + JCl = C_5H_8ClOCl + J_2$. *1-Jodisovaleriansäure*, Smp. 52°, ll. in allen Lösungsmitteln, schwer in W. Von

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 46, 3; JB. f. 1892, S. 1104. — [2]) Auger, Bull. soc. chim. [3] 21, 5; JB. f. 1899, S. 1359. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 804—819.

ihren Salzen wurden dargestellt: *Na-Salz*, $NaC_5H_8JO_2$ + (aq?); *Ag-Salz*, zers. sich schon nach einigen Sekunden unter Abscheidung von AgJ; *Cu-Salz*, $Cu(C_5H_8JO_2)_2 + 2H_2O$, grüne Nadeln; *Ba-Salz*, $Ba(C_5H_8JO_2)_2 + 4H_2O$, äußerst ll. in W., schwer l. in wasserfreiem A.; *Zn-Salz*, prismatische Kriställchen oder Nadeln. Durch Erwärmen mit Na_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbade verwandelt sich die 1-Jodisovaleriansäure in *1-Oxyisovaleriansäure*, Smp. 85°, und beim Kochen mit 15 %iger NaOH-Lsg in *Dimethylacrylsäure*, Smp. 69°. Bei dieser Rk. wurde beobachtet, daß PCl_5 und JCl eine kristallinische Verb. PCl_5.JCl und eine flüssige Verb. PCl_5.3JCl geben. — Um die 1-Jodisobuttersäure zu erhalten, muß man einen Überschuß (25 Proz. mehr, als die Theorie verlangt) von PCl_5 verwenden. Zu einem auf 65° erwärmten Gemisch von Isobutyrylchlorid, PCl_5 und $POCl_3$ wird JCl, durch Chlf. stark verd., hinzugesetzt, bis die Fl. eine starke Jodfärbung erhält. Es bildet sich die *1-Isobuttersäure*, $C_4H_7JO_2$, große Prismen, Smp. 73,5°. Sie ist sehr unbeständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur tauscht sie das J bei Einw. von H_2O gegen OH aus, durch Einw. von Licht wird sie zers. — Beim Behandeln der n-Buttersäure mit PCl_5 (Überschuß 20 Proz. gegen die Theorie) und JCl erhält man, wenn die Rk. auch langsamer als bei der Isovaleriansäure verläuft, die *n-1-Jodbuttersäure*, große Nadeln, Smp. 41—42°, ll. in A., Ä., schwer in W. Durch Erhitzen mit Na_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbade geht sie in *α-Oxybuttersäure*, Smp. 42 bis 44°, über. — Da bei diesen Rkk. zuerst immer die Chloranhydride der Jodsäuren entstehen, so kann man nach diesem Verfahren die Ester der J-substituierten Säuren erhalten, indem man die Lsg. des Jodchloranhydrids in Chlf. mit P_2O_5 trocknet und darauf den hinzugehörenden A. hinzufügt. Auf diese Weise wurde der n-1-Jodbuttersäureäthylester erhalten. — Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das JCl jodierend wirkt und daß J die α-Stellung einnimmt. — Ein Überschuß von JCl verursacht den Ersatz von J durch Cl. Daher muß man einen Überschuß von PCl_5 nehmen, weil dieses, indem es mit JCl Molekularverbb. liefert, dadurch das JCl hindert, auf die J-substituierten Säuren zu reagieren. Infolge der Einw. von JCl auf die J-substituierten Säuren kann eine geringe Menge JCl dazu dienen, eine beliebige Menge Säure zu jodieren. Die Einw. von JCl auf aromatische Verbb. ist jedenfalls viel komplizierter, denn in den aromatischen Jodiden lassen sich die J-Atome nicht durch Cl ersetzen, sondern liefern Additionsprodd., z. B. die Jodidchloride. *Lw.*

Max Muspratt. Bestimmung von Propionsäure und Buttersäure in der Essigsäure [1]). — *Holzessigsäure* enthält meist geringe Mengen der höheren Homologen. Wenn insgesamt nur zwei Säuren vorhanden sind, so läßt sich die Bestimmung in der Weise vornehmen, daß in einem gewissen Vol. die Acidität durch Titrieren mit Na_2CO_3-Lsg. genau festgestellt wird. Hierauf wird das Na-Salz getrocknet, gewogen, verascht und zur Kontrolle die Acidität der Asche nochmals ermittelt. Sind *Propionsäure* und *Buttersäure* gleichzeitig vorhanden, so wird die Fl. zu 95 Proz. neutralisiert und dann aus einer Metallretorte

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 204—206.

destilliert. Vom Destillat werden wie oben Acidität und Gew. des Na-Salzes bestimmt und die Resultate auf Essig- und Buttersäure berechnet. Hierauf werden die Na-Salze mit absolutem A. behandelt. 100 ccm desselben lösen beim Stehen über Nacht 1,8 g essigsaures, 2,9 g propionsaures, 4,0 g n-buttersaures und 17,8 g isobuttersaures Na. Von dem alkohollösl. Salz werden Gewicht und Acidität der Asche ermittelt. Stimmen die gefundenen Zahlen nicht auf das Butyrat, so ist auch Propionsäure zugegen und muß entfernt werden. Dies geschieht nach einer schon bekannten Methode in Form des schwerl. basischen Pb-Salzes. *Fa.*

Ludwig Ramberg. Über die optisch-aktiven Formen der α-Brompropionsäure [Vorläufige Mitteilung][1]. — Die Spaltung der α-Brompropionsäure in ihre d- und l-Säure gelang Vf. mittels des Cinchoninsalzes. *Bl.*

A. Schattenfroh und R. Grassberger. Über Buttersäuregärung. I. Abhandlung[2]. — Vff. führten die anaërobe Züchtung der untersuchten Buttersäureerreger nach dem modifizierten Botkinschen Verfahren aus, indem sie das nachträgliche Eindringen in die mit H-Gas gefüllte Glocke durch Pyrogallollsg. und eine Paraffinschicht verhinderten. Sie beschreiben Versuche, die sie mit *Granulobacillus saccharobutyricus immob. liquefac.* anstellten. Der genannte Mikroorganismus konnte sehr häufig als Buttersäuregärungserreger in Milch erkannt werden. Vff. beschreiben die morphologischen Eigenschaften dieses Bacillus. Die innige Verwandtschaft dieses unbeweglichen Mikroben mit den beweglichen Buttersäurebacillen ergab sich besonders daraus, daß beide Arten die gleichen Gärprodd. bildeten, nämlich CO_2, *H*, *Buttersäure* und *Rechtsmilchsäure*. Letztere, als regelmäßig gebildetes Nebenprod. der Buttersäuregärung, ist bisher von keinem Autor erwähnt worden. Der Granulobacillus erzeugte in vielen Fällen unter wechselnden Bedingungen größere Mengen Rechtsmilchsäure als Buttersäure. Die letztere entsteht aber nicht aus der Milchsäure, da der Granulobacillus Milchsäure zu vergären nicht imstande ist. Er vergärt Stärke, Dextrose, Saccharose, Galactose, Lactose, Maltose, Lävulose, wahrscheinlich auch Melibiose, Arabinose und Raffinose unter Bildung der erwähnten Prodd. Es entstehen hierbei weder diastatische noch invertierende Enzyme. Cellulose, milchsaure Salze und Mannit greift er nicht an, weder in reiner noch in mit geringen Mengen Zucker versetzter Peptonbouillon. Glycerin vergärt er in kleinen Mengen zu flüchtigen Säuren und Aldehyden. Außer den schon erwähnten Gärungsprodd. erzeugt er gelegentlich noch geringe Mengen von Alkoholen. Die gebildeten flüchtigen Säuren sind nicht reine Buttersäure, sondern enthalten geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure (Propionsäure?), vielleicht auch Spuren Baldriansäure. In Milch charakterisiert sich der Granulobacillus immobilis als ausgezeichneter Buttersäurebacillus. Fett und Eiweiß der Milch zersetzt er nicht. Der Granulobacillus saccharobutyr. immob. liq. kommt nicht nur in der Marktmilch vor, sondern im Boden, W., in verschiedenen Käsearten, Mehlen, im Kot der Menschen und Rinder,

---

[1] Ber. 33, 3354—3356. — [2] Arch. Hyg. 37, 54—103; Ref. Chem. Centr. 71, I, 777.

im Sauerteig usw. Er ist weder pathogen noch bildet er giftige Prodd. *Bsch.*

Ph. A. Guye und E. Aston. Über das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure [1]). — Während das spez. Drehungsvermögen des primären Amylalkohols beim Übergange aus dem flüssigen in den Dampfzustand eine Anomalie zeigt, die darauf zurückzuführen ist, daß der Amylalkohol eine Mischung stärker drehender einfacher Moll. und schwächer drehender Mol.-Komplexe ist [2]), zeigt die *aktive Valeriansäure* mit steigender Temperatur eine gleichmäßige Abnahme der spez. Drehung, z. B. $[\alpha]_D^{11^0}$ (flüssig) $= + 11{,}27$, $[\alpha]_D^{59{,}5^0}$ (flüssig) $= + 10{,}84^0$, $[\alpha]_D^{188^0}$ (Dampf) $= + 9{,}0^0$. Und doch besteht auch sie aus stärker drehenden Einzelmoll. neben schwächer drehenden Mol.-Komplexen, wie sich aus der Zunahme des spez. Drehungsvermögens beim Verdünnen mit Wasser, der Abnahme beim Verdünnen mit dem stark polymerisierenden Äthylenbromid ergibt. Dies verschiedene Verhalten von Amylalkohol und Valeriansäure erklärt sich teils dadurch, daß nach Ramsay und Shields die Depolymerisierung der Alkohole durch Temperaturerhöhung viel ausgeprägter ist als die der Säuren, teils dadurch, daß im Dampfzustande die Atome fast normale D. zeigen, die fetten Säuren dagegen zu hohe D., also noch Mol.-Komplexe enthalten und deshalb keine so starke Änderung der Drehung beim Übergange aus dem flüssigen in den Dampfzustand zeigen. *S.*

H. J. Taverne. Über den Methylester, das Amid und die Löslichkeit des Silbersalzes der d-Valeriansäure [Methyl-2-butansäure] [3]). — Von der durch Zerlegung des Convolvulins [4]) erhaltenen *d-Valeriansäure* hat Vf. den Methylester und das Amid untersucht in der Erwartung, linksdrehende oder inaktive Prodd. zu erhalten. Beide sind jedoch rechtsdrehend. *d-Valeriansäuremethylester*, $C_6H_{12}O_2$, riecht angenehm, sd. bei 115° (760 mm), hat $D.^{15} = 0{,}8931$ und die spec. Drehung $[\alpha]_D^{16^0} = + 16^0 13'$. *d-Valeriansäureamid*, $C_5H_{11}ON$, ist in W. l., noch leichter in A. und Chlf., sehr wl. in kaltem P.Ä. oder Bzl. Aus heißem Ä. kristallisiert es beim Erkalten in Blättchen, aus heißem Bzl. scheidet es sich zuerst gelatinös, dann in Kristallen ab. Smp. 111°. $[\alpha]_D^{17^0} = + 18^0 19'$ (in wäss. 10 %iger Lsg.). Die Löslichkeit des *Silbersalzes* bei 15° wurde neu bestimmt und gleich 0,731 g in 100 ccm Lsg. gefunden, die des Marckwaldschen Salzes [5]) ergab 0,696 g in 100 ccm Lsg. (Marckwald selbst hat 0,680 gefunden.) Die frühere [4]) Angabe (1,16 : 100) beruht demnach auf einem Irrtum. *S.*

Léon Servais. Über die α-Chlorovaleriansäuren [6]). — I. *α-Chlornormalvaleriansäure*, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHCl{-}COOH$, wurde aus ihrem Nitril (Sdp. 161°) dargestellt, dieses aus dem käuflichen Cyanhydrin, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH)CN$, durch PCl_5. Die Säure ist eine ölige Fl., die in einer Kältemischung erstarrt und gegen — 15° wieder schm. $Sdp._{32}$ 132 bis 133°, $Sdp._{763}$ 222° (zuletzt entwickelt sich etwas HCl).

[1]) Compt. rend. **130**, 585—588. — [2]) Guye und Aston, Compt. rend. **125**, 819. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 107—110. — [4]) Taverne, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 197; JB. f. 1894, S. 1818. — [5]) Ber. **32**, 1094; JB. f. 1899, S. 953. — [6]) Belg. Akad. Bull. 1900, S. 695—724; Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **20**, 42—64.

Brechungsindex bei 11° 1,44807, $D.^{13,2} = 1,141$. Unl. in W., l. in A. und Ä. *Chlorid*, $CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COCl$; farblose Fl. von unerträglichem Geruch. $Sdp._{763}$ 155 bis 157°. D. = 1,246. Der *Äthylester*, $CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-CO_2C_2H_5$, kann direkt aus dem Nitril der Säure durch Sättigen seiner alkoh. Lsg. mit HCl dargestellt werden. $Sdp._{752}$ 185°, $D.^{11,8} = 1,040$. Brechungsindex bei 11° 1,43071. Die Sdpp. vorstehender Verbb. und der entsprechenden nicht chlorierten Verbb. werden mit den analogen Verbb. der n-Buttersäurereihe tabellarisch zusammengestellt, woraus sich gewisse Regelmäßigkeiten ergeben. — II. *α-Chlorisovaleriansäure*, $(CH_3)_2CH-CHCl-COOH$. Das Cyanhydrin, $(CH_3)_2CH-CH(OH)-CN$, wurde aus frisch bereitetem und durch die Bisulfitverb. gereinigtem Isobutyraldehyd (Sdp. 63 bis 64°) durch Sättigen mit HCN-Gas und 1½ tägiges Erhitzen der Lsg. im Rohr im Wasserbade bereitet und durch Einw. von PCl_5 in das Nitril, $(CH_3)_2CH-CHCl-CN$, übergeführt, eine eigentümlich riechende Fl. vom $Sdp._{750}$ 154 bis 155°, unl. in W., l. in A. und Ä. PCl_3Br_2 wirkt viel heftiger als PCl_5 auf obiges Cyanhydrin; das gebildete *α-Bromisovaleronitril*, $(CH_3)_2CH-CHBr-CN$, ist eine gelbliche, bei 754 mm nicht unzers. destillierbare Fl. *α-Chlorisovaleriansäure*, aus dem Nitril durch Erhitzen mit HCl bereitet und durch Ausziehen ihrer Lsg. in $NaHCO_3$ mit Ä. gereinigt, ist eine ölige Fl., die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt und bei 16° wieder schm. $Sdp._{32}$ 125 bis 126°. Unter 756 mm Druck destilliert sie größtenteils unzers. bei 210 bis 212°. $D.^{13,2} = 1,135$. Brechungsindex bei 11° = 1,44496. *α-Chlorisovaleriansäurechlorid*, $(CH_3)_2CH-CHCl-COCl$, Fl. von unerträglichem Geruch. $Sdp._{759}$ = 148 bis 149°. $D.^{13,2} = 1,135$. *Äthylester*, $(CH_3)_2CH-CHCl-CO_2C_2H_5$, durch Erwärmen von je 10 g Säure und A. mit 3 bis 4 Tropfen H_2SO_4 erhalten, riecht stark pfefferminzartig. $Sdp._{756}$ 177 bis 179°. $D.^{13,2} = 1,021$. Brechungsindex bei 11° = 1,42951. Eine tabellarische Vergleichung der vorstehenden Sdpp. mit denen der entsprechenden normalen Verbb. ergibt ein Minus von durchschnittlich 10°. — III. *α-Chlormethyläthylessigsäure*. Das Cyanhydrin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>C(OH)-CN$, wurde am vorteilhaftesten aus Methyläthylketon und wasserfreier HCN wie in II bereitet. Die Umsetzung desselben mit PCl_5 muß langsam und unter guter Kühlung geschehen. Das so erhaltene *α-Chlormethyläthylacetonitril*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CCl-CN$, ist eine Fl. von starkem Geruch, im Gegensatz zu dem Cyanhydrin unl. in W. und konz. HCl, ll. in A. und Ä. $Sdp._{32}$ 55 bis 60°, bei 762 mm nur unter Zers. in HCl und ein ungesättigtes Nitril C_4H_7CN. $D.^{15} = 0,8969$. *α-Chlormethyläthylessigsäure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3-CH_2}>CCl-COOH$, ölige Fl. von ähnlichem Geruch und Geschmack wie die Isomeren, unl. in W., l. in A. und Ä. $Sdp._{36}$ 123 bis 124° (unter atm. Druck bei 200 bis 205° unter Zers.). $D.^{10} = 1,101$. Brechungsindex bei 11° 1,45077. Das *Chlorid*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CCl-COCl$, eine den Isomeren ähnliche Fl., hat den $Sdp._{749}$ 143 bis 144°. $D.^{14} = 1,187$. Der *Äthylester*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CCl-COOC_2H_5$, aus dem Nitril der Säure durch Einw. von A. und HCl erhalten, ist ein farbloses

Öl von Pfefferminzgeruch, $Sdp._{747}$ 175°, $D.^{14}$ = 1,069. Brechungsindex bei 11° 1,436 83. Die Zusammenstellung

		Sdp.	D.
Säuren	$CH_3—CH_2—CH_2—CHCl—COOH$	222°	1,141
	$(CH_3)_2CH—CHCl—COOH$	210 bis 212°	1,135
	$\frac{CH_3}{C_2H_5}>CCl—COOH$	200 „ 205°	1,101
Chloride	$CH_3—CH_2—CH_2—CHCl—COCl$	155 „ 157°	1,246
	$(CH_3)_2CH—CHCl—COCl$	148 „ 149°	1,135
	$\frac{CH_3}{C_2H_5}>CCl—COCl$	143 „ 144°	1,187
Ester	$CH_3—CH_2—CH_2—CHCl—COOC_2H_5$	185°	1,040
	$(CH_3)_2CH—CHCl—COOC_2H_5$	177 bis 179°	1,021
	$\frac{CH_3}{C_2H_5}>CCl—COOC_2H_5$	175°	1,069

läßt das Fallen des Sdp. mit zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette erkennen. Die Dichten zeigen keine solche Regelmäßigkeit. Eigentümlich ist, daß der widerwärtige Geruch der Valeriansäuren durch den Eintritt des Chlors verschwindet. Die Chloride und Ester sind viel beständiger als die freien Säuren. *S.*

The American Graphophone Company in Washington. Verfahren zur Herstellung einer Phonographenmasse. [D.R.-P.Nr. 109 972][1]. — Eine wenig Natriumaluminat enthaltende Natronlauge wird mit so viel *Stearinsäure* versetzt, daß ungefähr 40 Proz. der Säure in Metallsalz übergeführt werden. Um einen bestimmten Härtegrad zu erreichen, setzt man Paraffin oder ähnliche Körper zu. *Oett.*

Alexius Albitzky. Über Chlorstearinsäure [2]. *Bl.*

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Einar Biilmann und Alfred Wöhlk. Über die Darstellungsmethoden der Acrylsäure [3]. — Vff. *prüfen* folgende vier Methoden: 1. Die Überführung des Glycerins in Acroleïn und die Oxydation dieses zu *Acrylsäure* mittels Silberoxyd. 2. Überführung des Glycerins in Acroleïn, Addition von HCl zu β-Chlorpropionaldehyd, Oxydation durch HNO_3 zu β-Chlorpropionsäure, woraus mittels Alkalien Acrylsäure entsteht. 3. Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure, die mit Jodphosphor β-Jodpropionsäure gibt, aus der man die Acrylsäure durch HJ-Abspaltung bekommt. 4. Überführung des Allylalkohols in Dibrompropylalkohol, Oxydation dieses zu Dibrompropionsäure, aus der die Acrylsäure durch Bromabspaltung entsteht. *Bl.*

Alfred Wöhlk. Acrylsäure aus Glycerin [4]. — S. voriges Referat.

Einar Biilmann. Über die Darstellung der Acrylsäure aus Allylalkohol [5]. — S. obiges Referat. *Bl.*

Einar Biilmann. Über die wasserfreie Acrylsäure [6]. — Die Darst. der wasserfreien *Acrylsäure* gelingt aus Dibrompropionsäure und Kupfer

---

[1]) Patentbl. 21, 644. — [2]) J. pr. Chem. 61, 94—98; vgl. JB. f. 1899, S. 955. — [3]) J. pr. Chem. [2] 61, 199. — [4]) Daselbst, S. 200—214. — [5]) Daselbst, S. 215—224. — [6]) Daselbst, S. 491—494.

nach der Gleichung $CH_2Br.CHBr.COOH + 2Cu = CH_2:CH.COOH + Cu_2Br_2$. Smp. 10,1 bis 10,2°, Sdp. 140,8 bis 141°. *Bl.*

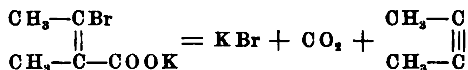
R. Lespieau. Über die γ-Chlorcrotonsäure[1]). — Läßt man auf das aus Epichlorhydrin durch HCN entstehende Nitril, $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2CN$, und die daraus durch Verseifung in Ggw. von A. erhaltenen Ester[2]) P_2O_5 vorsichtig einwirken und destilliert dann im Vakuum, so werden unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O das Nitril und der Ester der γ-Chlorcrotonsäure erhalten. *γ-Chlorcrotonsäurenitril*, $CH_2Cl-CH=CH-CN$, farblose Fl., die auf der Haut heftiges Jucken und Blasen hervorruft. $Sdp._{15}$ 73 bis 73,5°, $D.^0 = 1,1495$. *γ-Chlorcrotonsäureester*, $CH_2Cl-CH=CH-CO_2C_2H_5$, Fl. von $Sdp._{750}$ 191 bis 193°. Zur Verseifung des Esters wird seine alkohol. Lsg. mit 30%iger Kalilauge bei nicht über 20° behandelt. Das durch Verdunsten der Mischung im Vakuum über H_2SO_4 erhaltene K-Salz wird mit sd. Ä. gewaschen und aus absolutem A. umkristallisiert. Seine wäss. Lsg. mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4 versetzt und mit Ä. extrahiert liefert die *γ-Chlorcrotonsäure*, $CH_2Cl-CH-CH-CO_2H$, als festen, weißen Körper von starkem Geruch; Smp. 76,5 bis 77,5°, im Vakuum unzersetzt destillierbar, ll. in Ä. und Essigsäure. Aus dem Nitril wird durch Kalilauge Chlor abgespalten, durch HCl wird es in die bei 45 bis 50° schm. *βγ-Dichlorbuttersäure*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2-CO_2H$[3]), übergeführt. *S.*

Martin Henze. Die geometrisch-isomeren α-Methyl-β-bromcrotonsäuren[4]). — Nach dem sonstigen Verhalten der α- bzw. β-halogenisierten Säuren war zu erwarten, daß die Dibromide der Angelicasäure und Tiglinsäure durch Alkalien ohne Schwierigkeit in ungesättigte β-Bromsäuren übergehen würden: $CH_3-CHBr-CBr(CH_3)-COOK + KOH = KBr + H_2O + CH_3-CBr=C(CH_3)COOK$. Nach der Theorie von J. Wislicenus sollte dabei Angelicasäuredibromid β-Bromtiglinsäure, Tiglinsäuredibromid β-Bromangelicasäure liefern. Ferner war zu erwarten, daß die Salze der β-Bromtiglinsäure relativ sehr beständig sind, die der β-Bromangelicasäure aber sehr leicht in Brommetall, CO_2 und Crotonylen zerfallen würden. Alle diese Voraussetzungen fanden sich bestätigt. Beide Dibromide werden in der Kälte von wäss. Alkalien (selbst 6 Moll. in 50%iger Lsg.) nur sehr wenig angegriffen und dabei in die raumisomeren Bromdimethyläthylene[5]) verwandelt. Anders wirkt alkohol. Kali (25 g KOH in 100 ccm A.). Tiglinsäuredibromid erwärmt sich damit, so daß man zuerst kühlen muß. Nachher wird die Rk. durch Erwärmen bei 50 bis 60° beendigt (mit 5 Moll. Alkali). Die gebildete und entsprechend gereinigte *β-Bromangelicasäure*, $C_5H_7BrO_2$, kristallisiert in zu Rosetten vereinigten Nadeln, schwer l. in kaltem W., l. in A., Ä., P.Ä. Smp. 94 bis 95°. Angelicasäuredibromid wird von alkoh. Kali langsamer zers. Die entstandene *β-Bromtiglinsäure*, $C_5H_7BrO_2$, kristallisiert aus P. Ä. in großen monoklinen Prismen mit deutlichen Pinakoidflächen. Smp. 100 bis 101°. In W. leichter, in P. Ä. viel schwerer l. als die isomere Säure. *Verhalten der Alkalisalze.* β-Brom-

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1410—1411. — [2]) Lespieau, Daselbst **127**, 965; JB. f. 1898, S. 1528. — [3]) Lespieau, Compt. rend. **128**, 224; JB. f. 1899, S. 951. — [4]) Ann. Chem. **313**, 243—250. — [5]) Pückert, Ann. Chem. **250**, 240; JB. f. 1890, S. 1457; daselbst ist statt Pickert zu lesen Pückert.

angelicasäure (4,7 g) mit einer Lsg. der 1 Mol. entsprechenden Menge Na_2CO_3 in 60 ccm W. erwärmt, begann bei 80° Gasblasen zu entwickeln; bei 90° war die Entw. lebhaft und bei 100° vollendet. Das entwickelte Gas war *Crotonylen (Dimethylacetylen)*, wie das daraus gewonnene Tetrabromid, $C_4H_6Br_4$ (Smp. 243°), bewies. Die Zers. ist also nach der Gleichung



$$\begin{array}{l} CH_3{-}CBr \\ \quad\ \| \\ CH_3{-}C{-}COOK \end{array} = KBr + CO_2 + \begin{array}{l} CH_3{-}C \\ \qquad\ \ ||| \\ CH_3{-}C \end{array}$$

verlaufen. Bei gleicher Behandlung von β-Bromtiglinsäure, $\begin{array}{l} Br{-}C{-}CH_3 \\ \quad\ \| \\ CH_3{-}C{-}COOH, \end{array}$ entwickelte sich nur CO_2, eine weitere Rk. trat nicht ein. *S.*

L. Bouveault und Wahl. Über die direkte Nitrierung in der Fettreihe[1]). — Nach einer geschichtlichen Übersicht über die bisher ausgeführten *direkten Nitrierungen in der Fettreihe* bekunden die Vff. ihre Absicht, diese Rk. an den Estern ungesättigter Säuren eingehend zu studieren. Bis jetzt haben sie glatte Resultate erst beim *Dimethylacrylsäureester* erhalten. Tropft man 50 g desselben in 150 g durch Eis gekühlte, gewöhnliche (! Ref.) rauchende HNO_3, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt, läßt 5 bis 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (jedoch nicht über 20°) und gießt dann auf Eis, so scheidet sich der *α-Nitrodimethylacrylsäureester*, $C_7H_{11}NO_4$, als schweres Öl aus: Man nimmt es in Ä. auf, wäscht die Lsg. mit W., Sodalsg. und wieder W., verjagt den Ä. und destilliert im Vakuum. Ausbeute 70 bis 75 Proz. der theoretischen. Sehr hellgelbe Fl. vom $Sdp._{24}$ 120 bis 122°, $D._0^0 = 1{,}1384$, von eigentümlichem, etwas stechendem, unangenehmem Geruch. In W. und Säuren unl., löst er sich in kalten Alkalien sehr langsam, in w. schneller unter Bildung gefärbter Zersetzungsprodd. Bei der Behandlung mit einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. KOH tritt eine lebhafte Rk. ein, beim Erkalten scheidet sich ein *Kaliumsalz*, $C_7H_{10}KNO_4$, aus, das aus sd. A. in feinen, hellgelben Nadeln kristallisiert. Aus seiner wäss. Lsg. wird durch Säuren ein isomerer *β-Dimethylacrylsäureester*, $C_7H_{11}NO_4$, abgeschieden, als farblose, ölige Fl. vom Sdp. 104 bis 105° (Druck?), $D._0^0 = 1{,}1279$, in kaltem Alkali augenblicklich l., mit alkoh. KOH dasselbe K-Salz regenerierend. *S.*

L. Bouveault und A. Wahl. Konstitution der Nitroderivate des Dimethylacrylsäureäthylesters; Nitroessigsäureäthylester[2]). — *β-Nitrodimethylacrylsäureester* (s. den vorangehenden Artikel) verhält sich gegen Alkalien, wie es Acetessigester tun würde. Leitet man in seine äth. Lsg. NH_3, so scheidet sich ein kristallisiertes, aber unbeständiges NH_4-Salz aus, aus welchem HCl den ursprünglichen Ester fällt. *α-Nitrodimethylacrylsäureester* dagegen, in derselben Weise oder mit starkem, wäss. NH_3 behandelt, wird in Aceton und ein viel beständigeres Salz, $C_4H_{10}N_2O_4$, verwandelt, das, aus sd. Methylalkohol kristallisiert, bei 102 bis 103° schm.: $C_7H_{11}NO_4 + H_2O + NH_3 = C_3H_6O + C_4H_{10}N_2O_4$. Säuren scheiden daraus ein mit dem Nitroessigsäureester[3]) *isomeres* Öl, $C_4H_7NO_4$,

[1]) Compt. rend. **131**, 687—689. — [2]) Daselbst, S. 748—750. — [3]) Der Nitroessigäther von Forcrand (daselbst **88**, 974; JB. f. 1879, S. 600) sd. bei 151 bis 152°.

ab vom Sdp.$_{25}$ 105 bis 107° (bei atm. Druck unter merklicher Zers. bei 190°), $D_0^0 = 1{,}226$. Mit Natriumamalgam red. liefert es, wie Nitroessigester, Glycocoll, woraus folgt, daß die Gruppe NO_2 mit demjenigen C verbunden ist, der $COOC_2H_5$ bindet. Da nur der β-Dimethylacrylsäureester ein Säurewasserstoffatom enthält, so können die beiden isomeren Ester durch die Formeln



$$\alpha)\ {CH_3 \atop CH_3}{>}C{=}C(NO_2)COOC_2H_5 \qquad \beta)\ {CH_3 \atop CH_2}{\geqslant}C{-}CH(NO_2)COOC_2H_5$$

ausgedrückt werden, die Zers. des ersteren durch NH_3 durch die Gleichung $(CH_3)_2C{=}C(NO_2)CO_2C_2H_5 + NH_3 + H_2O = (CH_3)_2CO + NH_3 + CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$. Der neue Ester, $C_4H_7NO_4$, ist ausgeprägt sauer. Sein *K-Salz* kristallisiert aus heißem A. in schön weißen, lebhaft verbrennenden Blättchen; das *Ag-Salz* kristallisiert aus sd. W. in feinen Nadeln. *S.*

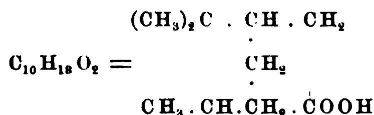
L. Bouveault und A. Wahl. Einwirkung der Reduktionsmittel auf die beiden isomeren Nitrodimethylacrylsäureester [1]). — *α-Nitrodimethylacrylsäureester* in alkoh. Lsg. wird von Zn nur schwach affiziert unter Bildung schlecht definierter Prodd. Sn + HCl wirken nur in der Wärme unter Rückbildung von Dimethylacrylsäureester, die Lsg. enthält dann NH_3. Ebenso scheint $SnCl_2$ + HCl einzuwirken. Sulfite und Bisulfite geben sehr lösliche, noch weiter zu untersuchende Prodd. Natrium reagiert auf die feuchte äth. Lsg. des Esters einfach verseifend. Das Prod. scheidet sich als gelbe, wäss., alkalische Lsg. ab, während der Ä. nichts mehr enthält. Beim Ansäuern der Lsg. entwickelt sich CO_2, und *Nitroisobutylen* wird als ein stechend riechendes Öl abgeschieden: $(CH_3)_2{=}C(NO_2){-}COOH = (CH_3)_2C{=}CH(NO_2) + CO_2$. Dieselbe Rk. bewirkt wäss. Natronlauge bei 50 bis 55°. Das *Nitroisobutylen* sd. bei 50 bis 55° (10 mm), gegen 155° (760 mm), unter leichter Zers. Es scheint mit dem von Haitinger [2]) durch Nitrieren von Trimethylcarbinol oder Isobutylen erhaltenen identisch zu sein. Endlich wurde im Aluminiumamalgam ein sehr geeignetes Reduktionsmittel gefunden. Dasselbe, in Ggw. von etwas W. auf eine äth. Lsg. von Nitrodimethylacrylsäureester, zuletzt auf dem Wasserbade, einwirkend, red. denselben zu *Amidodimethylacrylsäureester*, $(CH_3)_2C{=}C(NH_2)CO_2C_2H_5$, einer unangenehm riechenden Fl. vom Sdp.$_{18}$ 93 bis 95° und $D_4^0 = 1{,}018$, ziemlich l. in W., mischbar mit allen neutralen, organischen Solventien; ferner l. in verd. Säuren, aus welchen Lsgg. es durch Alkalien und deren Carbonate in Freiheit gesetzt wird. Die HCl-Lsg. gibt mit KCNO einen kristallinischen Niederschlag von *Ureodimethylacrylsäureester*, $(CH_3)_2C{=}C(NH{-}CONH_2)CO_2C_2H_5$, farblose Nadeln vom Smp. 175 bis 176°, sehr wl. in sd. W., ziemlich l. in A., wl. in Ä. Phenylisocyanat bringt eine äth. Lsg. des Amidoesters ins Kochen; beim Erkalten scheiden sich Kristalle des *Phenylharnstoffs*, $(CH_3)_2C{=}C(NH{-}CO{-}NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, ab. Aus Methylalkohol feine Nadeln vom Smp. 130°. Schon beim Kochen mit wäss. A. zers. sich derselbe teilweise unter Bildung von *Isopropenylphenylhydantoin*, $(CH_3)C{=}\overline{C{-}NH{-}CO{-}NH(C_6H_5){-}C}O$, vom Smp. 225 bis 226°; dagegen beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von *Phenylureo-*

[1]) Compt. rend. 131, 1211—1213. — [2]) Ann. Chem. 193, 366; JB. f. 1878, S. 429.

dimethylacrylsäure, $(CH_3)_2C=C(NH-CO-NHC_6H_5)COOH$, die sich beim Ansäuern mit Essigsäure in hübschen kleinen Kristallen abscheidet. Dieselben schm. bei 195 bis 196° unter Aufschäumen, sind wl. in W. und Ä., ziemlich l. in Methylalkohol. Daneben entsteht etwas des obigen Hydantoins. S.

Fr. Fichter und Werner Langguth. Über die *δε*-Hexensäure[1]). — Der frühere[2]) Bericht ist durch Nachstehendes zu ergänzen. 1. *α-Methyl-α-oxyadipinsäure.* Das *Baryum-* und *Calciumsalz* dieser Säure sind sehr ll. und nicht kristallisiert zu erhalten. Das *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, ist ein gallertartiger Niederschlag. 2. *γδ-Hexensäure*[3]) wird durch Anlagerung von HBr und Kochen des erhaltenen Prod. in W. in *Capro-γ-lacton*[4]) übergeführt. Beim Kochen desselben mit $Ba(OH)_2$ wird das in W. und A. ll. *Baryumsalz der γ-Oxycapronsäure*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, erhalten. 3. *δε-Hexensäure* sd. fast konstant bei 203°. Ihr in W. und A. sll. *Baryumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ba$, wird durch Verdunsten im Exsiccator in sehr feinen Kristallblättchen erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$, in derselben Weise als kristallinische Masse. Das *Cadmiumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Cd$, ist amorph, ebenso das *Silbersalz*, $C_6H_9O_2Ag$. S.

F. Mahla und F. Tiemann. Über Zersetzungsprodukte des Campherimins[5]). — Campherimin läßt sich im Dampfstrom und auch bei gewöhnlichem Drucke ohne wesentliche Zers. destillieren. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes bilden sich hingegen Campher, *Dihydrocampholennitril*, $C_{10}H_{17}N$, Sdp. 225 bis 228°, *Dihydrocampholensäureamid*, $C_{10}H_{19}NO$, Smp. 143°, und *Isopropylheptanonsäurenitril*, $C_{10}H_{17}NO$, $Sdp._{16}$ 157°. Aus dem Dihydrocampholennitril wurde durch alkoh. KOH in unvollständiger Spaltung Dihydrocampholenamid und in vollständiger Spaltung *Dihydrocampholensäure*,



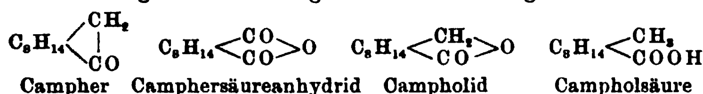
$$C_{10}H_{18}O_2 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C\,.\,CH\,.\,CH_2\\ \qquad\qquad\quad CH_2\\ CH_3.CH.CH_2.COOH\end{array}$$

Sdp. 258°, erhalten, welche vielleicht mit der Isocampholsäure Guerbets identisch ist; *Dihydrocampholensäureäthylester*, $C_{12}H_{22}O_2$, Sdp. 230°. Dihydrocampholensäure geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in *2 Säuren*, $C_{10}H_{16}O_5$ und $C_{10}H_{14}O_6$, über. Die Konstitution der Säure $C_{10}H_{16}O_5$ wird durch Überführung in Isocamphoronsäure mittels $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ bewiesen. Die *Isocamphoronsäure* wird auch direkt aus Dihydrocampholensäure durch HNO_3 erhalten. Bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ geht die Säure $C_{10}H_{16}O_5$ in *die Säure* $C_{10}H_{14}O_6$ über. Das 5-Isopropylheptanon-2-nitril-7 gibt bei der Spaltung durch alkoh. KOH neben einem *Körper* $C_{10}H_{17}NO$ eine Ketomonocarbonsäure, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isopropylglutarsäure. *Isopropylheptanonnitrilsemicarbazon*, $C_{11}H_2N_4O$, Smp. 135°; *Semicarbazon* der erwähnten Ketomonocarbonsäure, $C_{11}H_{21}N_3O_3$, Smp. 158°. *Bl.*

---

[1]) Ann. Chem. **313**, 371—381. — [2]) Ber. **30**, 2050; JB. f. 1897, S. 1281. — [3]) Vgl. Fichter, Ber. **29**, 2367; JB. f. 1896, S. 684. — [4]) Fittig und Hjelt, Ann. Chem. **208**, 67; JB. f. 1881, S. 739. — [5]) Ber. **33**, 1929—1939.

A. Haller und G. Blanc. Über die Synthese der Campholsäure mittels der Camphersäure[1]). Campholid, das aus einer alkoh. Lsg. von Camphersäure durch Natriumamalgam gewonnen wird[2]), verwandelt man nach der Methode von v. Baeyer und Villiger[3]), d. h. durch Sättigen seiner Lsg. in Eisessig mit HBr, in Bromcampholsäure (Kristallblättchen vom Smp. 177°) und red. diese in Eisessig mit Zinkstaub. Die so erhaltene *Campholsäure* (Smp. 105 bis 106°) ist identisch mit der bekannten. Folgende Beziehung ist hierdurch festgestellt:



Campher Camphersäureanhydrid Campholid Campholsäure

Vom Campholid kann man über Cyancampholsäure, $C_8H_4<{CH_2CN \atop COOH}$, und Homocampholsäure, $C_8H_{14}<{CH_2-COOH \atop COOH}$, zum Campher zurückkehren, da derselbe durch Erhitzen von homocamphersaurem Blei entsteht. *S.*

H. Thoms und G. Fendler. Zur Kenntnis der Undecylensäure[4]). — *Undecylensäure* aus Ricinusöl (Smp. 24°, Sdp.$_{15}$ 165 bis 166°) wurde auf ihr Verhalten bei der Oxydation näher untersucht. Rauchende HNO_3 liefert, wie schon Becker[5]) fand, Sebacinsäure. $KMnO_4$ in alkoh. Lsg. liefert nach Hazura und Grüßner[6]) *Dioxyundecylsäure*, $C_{11}H_{22}O_4$, wie jedoch die Vff. fanden, unter allen Bedingungen *Sebacinsäure*, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur und überschüssigem $KMnO_4$ als Hauptprod. neben wenig Dioxyundecylsäure, unter Eiskühlung und mit unzureichendem $KMnO_4$ wenig Sebacinsäure neben größeren Mengen einer Säure $C_{11}H_{20}O_4$, welche die Vff. als eine Ketosäure $CH_2OH-CO-(CH_2)_8-COOH$ erkannten und *i-k-Ketooxyundecylsäure* nennen. Sie kristallisiert aus heißem W. in mikroskopischen Blättchen oder Nadeln, aus kaltem W. beim Verdunsten in kugeligen Kristallaggregaten. Sie schm. bei 88°, verliert jedoch bei 100° noch W., hat dann erst die Zus. $C_{11}H_{20}O_4$ und schm. nach dem Erstarren (zu einer spröden Masse) zwischen 90 und 103°. Sie ist schwer l. in W., l. in A., Ä., Bzl. Das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{19}O_4K$, fällt beim Neutralisieren der alkoh. Lsg. der Säure mit alkoh. Kalilsg. in prismatischen Mikrokristallen aus. Eine neutralisierte wäss. Lsg. der Säure gibt Niederschläge mit Ag- (sehr zersetzlich), Pb-, Cu- und Zn-Salzen, keine mit Ba-, Sr-, Ca-, Mg-Salzen. Sie red. ammoniakalische Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. Das *Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}O_4N_3$, bildet mikroskopische Kriställchen vom Smp. 143°, die *Acetylverb.* glänzende Blättchen vom Smp. 111 bis 112°. Bei der Oxydation, auch mit schwachen Oxydationsmitteln (HgO, Bromwasser, H_2O_2), entsteht stets Sebacinsäure. S.

F. Krafft und R. Seldis. Umwandlung der Undecylensäure in $\vartheta\iota$-Undecylensäure und in Brassylsäure[7]). — Der Undecolsäure kommt nach Welander wahrscheinlich die Formel $CH_3C:C(CH_2)_7COOH$ zu.

---

[1]) Compt. rend. **130**, 376—378. — [2]) Haller, daselbst **122**, 293; JB. f. 1896, S. 196. — [3]) Ber. **32**, 3630; JB. f. 1899, S. 2000. — [4]) Arch. Pharm. **238**, 690—699. — [5]) Ber. **11**, 1412; JB. f. 1878, S. 735. — [6]) Monatsh. Chem. **9**, 950; JB. f. 1888, S. 1931. — [7]) Ber. **33**, 3571—3575.

da sie sich glatt zu Azelaïnsäure oxydieren läßt. Den genauen Konstitutionsbeweis bringen die Vff., indem sie die Undecolsäure zunächst durch Einw. von HBr in die *Monobrom-ϑι-undecylensäure*, $C_{11}H_{19}BrO_2$, Sdp. 202°, überführen und diese durch Na zur *ϑι-Undecylensäure*, $C_{11}H_{20}O_2$, Smp. 24,5°, red. Ba-Salz: $C_{22}H_{38}O_4Ba$, Ag-Salz: $C_{11}H_{19}O_2Ag$. Mit Br behandelt geht die δι-Undecylensäure in *δι-Undecylensäuredibromid*, $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, über; durch CrO_3 wird sie zu Azelaïnsäure oxydiert, die isomere ικ-Undecylensäure hingegen zu Sebacinsäure. ϑι-Undecylensäureamid, $C_{11}H_{21}ON$, Smp. 81 bis 82°. — H. Nördlinger wandelte die Undecylensäure in Undecamethylendicarbonsäure um. Aus Monobromundecylsäureester und Na-Malonsäureester erhielt er zunächst *Undecantricarbonsäureester*, $(CO_2CH_3)(CH_2)_{10}CH(CO_2C_2H_5)_2 = C_{19}H_{34}O_6$, Sdp.$_{10}$ 233 bis 234°; diese wurde zu *Undecantricarbonsäure*, $C_{14}H_{24}O_6$, verseift. Ba-Salz, $C_{28}H_{42}O_{12}Ba_3$. — Undecantricarbonsäure bis auf 114° erhitzt, spaltet CO_2 ab unter Bildung von *Undecamethylendicarbonsäure*. $C_{13}H_{24}O_4$, Smp. 111 bis 112°, welche mit *Brassylsäure* identisch ist. *Bl.*

F. Krafft und F. Tritschler. Über Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren [1]). — Beschrieben werden: *Undecylensäurechlorid*, $C_{11}H_9OCl$, Sdp.$_{14}$ 128,5°; *Undecylensäureanhydrid*, $C_{22}H_{38}O_3$, Smp. 13 bis 13,5°; *Tetrabromundecylensäureanhydrid*, $C_{22}H_{38}O_3Br_4$, Smp. 36,5°; *Undecylensäureamid*, $C_{11}H_{21}ON$, Smp. 87°; *Undecylensäurenitril*, $C_{11}H_{19}N$, Sdp. 257°; *Undecenylamin*, $C_{11}H_{23}N$, Sdp. 238 bis 240°; *Monobenzoylundecenylamin*, $C_{18}H_{27}ON$, Smp. 41 bis 42°; *Phenylundecenylthioharnstoff*, $C_{18}H_{28}N_2S$, Smp. 48°; *Diundecenylthioharnstoff*, $C_{23}H_{44}N_2S$, Smp. 50,5°; *Undecenylamidoxim*, $C_{11}H_{22}ON_2$, Smp. 69°; *Elaïdinsäurechlorid*, $C_{18}H_{33}OCl$, Sdp.$_{13}$ 216°; *Elaïdinamid*, $C_{18}H_{35}ON$, Smp. 89 bis 90°; *Elaïdinsäurenitril*, $C_{18}H_3CN$, Sdp.$_{16}$ 213 bis 214°, Smp. —1°; *Elaïdinamin*, $C_{18}H_{37}N$, Sdp. 338 bis 340°, Smp. 25°; *Elaïdinaminchlorhydrat*, $C_{18}H_{38}NCl$, Smp. 185° unter Zers., Pt-Doppelsalz, $C_{36}N_{76}N_2Cl_6Pt$; *Benzoylelaïdinamin*, $C_{25}H_{41}ON$, Smp. 63 bis 64°; *Diëlaïdinthioharnstoff*, $C_{37}H_{72}N_2S$, Smp. 73°; *Phenylelaïdinthioharnstoff*, $C_{25}H_{42}NS$, Smp. 65°; *Ölsäurechlorid*, $C_{18}H_{33}OCl$, Sdp.$_{13,5}$ 213°; *Ölsäureamid*, $C_{18}H_{35}ON$, Smp. 75°; *Brassidinsäurechlorid*, $C_{22}H_{41}OCl$; *Brassidinsäureamid*, $C_{22}H_{43}ON$, Smp. 94°; *Brassidinsäurenitril*, $C_{22}H_{41}N$, Smp. 21 bis 22°, Sdp.$_{17}$ 257°; *Brassidinamin*, $C_{22}H_{45}N$, Smp. 45 bis 46°, Sdp.$_{11}$ 250°; *Brassidinaminchlorhydrat*, $C_{22}H_{46}NCl$, Smp. 130° unter Zers., Brassidinaminplatindoppelsalz, $C_{44}H_{92}N_2Cl_6Pt$; *Benzoylbrassidinamin*, $C_{29}H_{49}ON$, Smp. 74 bis 75°; *Erucasäureamid*, Smp. 78 bis 79°. *Bl.*

Hugo Ditz. Über Ölsäuren purum und purissimum (frei von Linolsäure) des Handels [2]). — Vf. hatte schon früher [3]) bemerkt, daß auch die reinste *Ölsäure* des Handels bei 100° etwa 1½ Proz. an Gewicht verlor und sich in alkoh. Alkalilsg. unter Trübung löste. Sodann hat v. Senkowski [4]) angegeben, daß Ölsäure sich bei längerem Aufbewahren in eine stauerstoffreichere Verb. umwandelt. Fahrion [5]) fand in einer drei Jahre alten Ölsäure purissimum einen Gehalt von 5,6 Proz. an un-

---

[1]) Ber. 33, 3580—3585. — [2]) Chemikerzeit. 24, 462—464. — [3]) Ditz und Clausen, daselbst 22, 732—734; JB. f. 1898, S. 1686. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 434; JB. f. 1898, S. 1010. — [5]) Chemikerzeit. 23, 770; JB. f. 1899, S. 961.

verseifbarer Substanz, die teilweise schon unter 100° flüchtig war. Vf. hat bei der Untersuchung verschiedener, teils alter, teils ganz frisch dargestellter Proben von Ölsäure, die sich im Auszug nicht wiedergeben läßt und bei der Säurezahl, Jodzahl, Verseifungszahl, Ätherzahl, bisweilen auch Acetyl- und Acetylverseifungszahl bestimmt wurden, gefunden, daß auch ganz frische Ölsäure purissimum einen unverseifbaren Bestandteil enthält, der somit nicht erst durch Lagern der Ölsäure entsteht. Derselbe betrug in dem speziellen Falle 8,74 Proz. und bildete ein dünnflüssiges, gelbes Öl von der Jodzahl 63,6 und einem mittleren Gehalt von 84,9 Proz. C, 12,3 Proz. H und 2,8 O, das hiernach aus Kohlenwasserstoffen mit geringen Mengen einer O-haltigen Verb. (Lacton) bestehen könnte. Die betreffende Ölsäure ergab die Jodzahl 85,41, Säurezahl 183,2, Verseifungszahl 183,25, hatte also „keine Ätherzahl“ [1]). Andere Proben enthielten weniger Unverseifbares, z. B. 6,51 Proz. *S.*

J. Lewkowitsch. Notiz über die Trennung der Ölsäure von anderen Fettsäuren [2]). — Nach Twitchell geschieht diese Trennung, indem man das Gemisch von gesättigten und ungesättigten Säuren mit 85%iger H_2SO_4 behandelt und die Unlöslichkeit der aus der Ölsäure entstehenden Sulfoverb. zur weiteren Trennung benutzt. Diese Methode lieferte dem Vf. keine guten Resultate. Die von Farnsteiner angegebene Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des ölsauren Ba in kaltem Bzl., das wenig A. enthält. Auch dieses Verfahren erwies sich als unbrauchbar, da die von Farnsteiner gemachte Angabe von der Unlöslichkeit des Baryumoleats sich nicht bestätigte. *Tr.*

K. Farnsteiner. Zur Trennung der Ölsäure von anderen ungesättigten Säuren [3]). — Lewkowitsch [4]) hat das Verfahren des Vfs., die *Ölsäure* als Baryumoleat aus Bzl.-A. abzuscheiden, für quantitative Zwecke als praktisch unbrauchbar erklärt. Da genannter Autor keine näheren Angaben über seine Arbeitsmethode gibt, so hält Vf. seine Angaben nicht für widerlegt, zumal Lewkowitsch das Verhalten des reinen ölsauren Ba zu Bzl.-A. gar nicht berührt und nur angibt, daß die Versuche mit Ölen deshalb ungünstig ausgefallen sind, weil ölsaures Ba nicht genügend schwer l. ist. Diese, an unreinen Salzen erhaltenen Ergebnisse hält Vf. aber nicht für maßgebend. *Tr.*

J. Freundlich und O. Rosauer. Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure mittels nascierenden Wasserstoffs [5]). — Vff. haben das Verfahren von Ch. Tissier [6]) zur Umwandlung von Ölsäure in Stearinsäure durch Behandlung mit granuliertem Zink und W. unter erhöhtem Druck im Autoklaven (9 bis 10 atm.) nachgeprüft und dabei gefunden, daß nur wenige Proz. (1,59 bis 3,35) red. wurden (die angewendete technische Ölsäure enthielt 93 bzw. 88 Proz.); bei einem Versuch mit Knochenfett wurde sogar eine *Vermehrung* der Ölsäure beobachtet. Bei diesem Versuch wurden 10,5 Proz. Zinkseife gebildet. *S.*

Alexius Albitzky. Beitrag zur Kenntnis von den Isomerieverhältnissen der Öl-, Elaïdin-, Eruca- und Brassidinsäure [7]). *Bl.*

---

[1]) Soll wohl heißen Esterzahl. D. Ref. — [2]) Analyst 25, 64—66. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 537—539. — [4]) Analyst 25, 64; vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Chemikerzeit. 24, 566—567. — [6]) Daselbst 23, 822. — [7]) J. pr. Chem. [2] 61, 65—94; vgl. Ref. JB. f. 1899, S. 958.

Michael Emeljanoff und Alexius Albitzky. Über Elaïdinsäureanhydrid [1]). *Bl.*

A. Albitzky. Über die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat [2]). — Vf. beobachtet, daß bei der Oxydation von *Öl-*, *Elaïdin-*, *Eruca-* und *Brassidinsäure* in saurer Lsg. Dioxysäuren resultieren, welche den in alkalischer Lsg. erhaltenen entgegengesetzt sind. Durch die vorläufige Mitteilung wünscht sich Vf. das einschlägige Gebiet zu reservieren. *Bl.*

O. Doebner. Synthese der Sorbinsäure [3]). — Durch Erwärmen von Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin gelang Vf. nach der Gleichung: $CH_3.CH:CHCHO + CH_2(COOH)_2 = CH_3CH:CH.CH:CHCOOH + CO_2 + H_2O$ die erste Synthese der *Sorbinsäure*. Er hofft, die Homologen der Sorbinsäure auf ähnliche Weise darstellen zu können. *Bl.*

William A. Noyes und Edward F. Phillips. Camphersäure. Neunte Mitteilung. Struktur und Konfiguration der cis-trans-Campholitsäure [4]). — *Dihydroaminocampholitsäure*, $C_8H_{14}(NH_2)(COOH)$, löst sich in W. von 20° im Verhältnis von 7,4 bzw. 7,8 zu 100 Tln. Die gesättigte Lsg. gab $[\alpha]_D = +53,7°$. Die Säure wurde durch verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ zers. und das Rk.-Prod. mit P. Ä. ausgezogen. Der unl. Anteil, die *Dihydrohydroxycampholitsäure*, $C_8H_{14}(OH)(COOH)$, wurde einmal aus W., das andere Mal aus Essigäther umkristallisiert. Im ersten Falle wurde die Löslichkeit in W. von 20° = 1,97:100, $[\alpha]_D = +72,05°$, im zweiten Falle 2,14:100 und $[\alpha]_D = +71,55°$ gefunden. Die durch Wasserdampfdestillation des in P. Ä. l. Anteils erhaltene *cis-trans-Campholitsäure*, $C_8H_{13}.COOH$, ergab folgende Werte:

Temperatur	D.	$[\alpha]_D$
13,2°	1,0166	— 60,4°
18°	1,0145	— 59,6°
27,5°	1,0107	— 58,0°

Durch die Dest. scheint übrigens ein Tl. der Säure in die racemische Form übergeführt zu werden, ein unter vermindertem Druck destilliertes Muster ergab $[\alpha]_D = -53,9°$. *β-Bromdihydrocampholitsäure*, $C_8H_{14}Br(COOH)$, erhalten aus der cis-trans-Campholitsäure und HBr, ergab in 10%iger Benzollsg. $[\alpha]_D = +89,6°$ und $+91,5°$, die Säure aus Dihydrohydroxycampholitsäure und HBr, $[\alpha]_D = +93$ und $+94°$. Trotz der nicht vollständigen Übereinstimmung halten die Vff. beide Säuren für identisch. Die theoretischen Ausführungen über die Struktur der cis-trans-Campholitsäure bieten unter den heutigen Verhältnissen nur noch beschränktes Interesse. *Fa.*

James Walker und William Cormack. Campholitsäure und Isolauronolsäure [5]). — Die Elektrolyse von *Natrium-o-methylcamphorat* (aus Camphersäureanhydrid, CH_3ONa und CH_3OH) in wäss. Lsg. gestaltet sich viel schwieriger als diejenige der homologen Äthylverb. [6]), verläuft aber analog, indem die *Methylester* der *Campholit-* und der

[1]) J. pr. Chem. [2] **61**, 101—102; vgl. JB. f. 1899, S. 961. — [2]) Ber. **33**, 2909—2910. — [3]) Daselbst, S. 2140—2142. — [4]) Amer. Chem. J. **24**, 285—291. — [5]) Chem. Soc. J. **77**, 374—383. — [6]) Vgl. Walker, daselbst **63**, 495; **67**, 347; JB. f. 1893, S. 766; JB. f. 1895, S. 1204.

Isolauronolsäure entstehen: $COOCH_3 . C_8H_{14} . COONa + H_2O = C_8H_{13} . COOCH_3 + H_2 + NaHCO_3$. Die Isolauronolsäure, Smp. 135°, erwies sich als optisch-inaktiv. Die Campholitsäure zeigte zwar eine geringe Linksdrehung, welche aber jedenfalls von Verunreinigungen herrührt, da sie bei fortschreitender Reinigung (durch Umkristallisieren des Mg-Salzes) nahezu verschwindet. Bei der Behandlung mit bei 0° gesättigter HBr liefern Campholit- und Isolauronolsäure dasselbe *Bromhydrat*, Smp. je nach der Art des Erhitzens 88 bis 102° (Zers.), welches mit überschüssiger NaOH *Isolaurolen*, C_8H_{14}, Sdp. 108 bis 110°, und Campholitsäure gibt. Auf diesem Wege läßt sich somit die Isolauronolsäure, welche aus der Campholitsäure durch Einw. verdünnter Mineralsäuren entsteht, in diese zurückverwandeln. Das *Bromhydrat* der *Isolauronolsäure*, Smp. 132 bis 133°, entsteht aus der letzteren durch Behandlung mit 50%iger HBr, welche alle 24 Stdn. durch Einleiten von HBr-Gas wieder gesättigt wird, und Kristallisieren des Reaktionsprod. aus P. Ä. Es liefert mit Natronlauge ebenfalls eine geringe Menge Kohlenwasserstoff, daneben aber Isolauronolsäure, Smp. 135°. Auf Grund der vorstehenden Resultate glauben die Vff., daß Campholit- und Isolauronolsäure zwei Stereoisomere der Formel $CH_2 . CH_2 . C(CH_3)_2 . C(CH_3) : C(COOH)$ sind. *Fa.*

F. H. Lees und W. H. Perkin. Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid[1]). — Obgleich sich Vff. in einer ersten Mitteilung[2]) über diesen Gegenstand dieses Arbeitsgebiet gesichert zu haben glaubten, so hat doch Blanc[3]) sich mit der weiteren Untersuchung der bei dieser Rk. entstehenden Prodd. befaßt. Vff. sehen sich infolgedessen veranlaßt, die bisher erhaltenen Resultate der noch unvollendeten Versuche mitzuteilen. Das Hauptprod. der Einw. von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ist *Isolaurolsäure*, $C_9H_{14}O_2$. Nebenbei entsteht eine Verb. $C_9H_{14}O_2$, welche Vff. als *ψ-Campholacton* bezeichnen. Bei der Behandlung mit KOH gibt dieses Lacton *2 Oxysäuren*, $C_9H_{16}O_3$, Smpp. 113 bzw. 161°. In einer Lsg. von Eisessig-HBr geht das Lacton in ein Gemisch der *Säuren* $C_9H_{15}O_2Br$ über, von denen eine flüssig, die andere fest ist, bei 128 bis 130° unter Zers. schm. und beim Kochen mit Eisessig unter HBr-Entw. eine ungesättigte *Säure* $C_9H_{14}O_2$ (Smp. 73°) liefert. Als die feste bromhaltige Säure mit Zn-Staub und Essigsäure red. wurde, resultierte ein neues, vermutlich mit dem obigen ψ-Campholacton isomeres *Lacton*, $C_9H_{14}O_2$ (Smp. 44°) das bei der Hydrolyse die bei 113° schm., Oxysäure $C_9H_{16}O_3$ gibt. In der früheren Mitteilung war ein Öl, $C_9H_{14}O_2$ *(ψ-Lauronolsäure)*, beschrieben. Dieses früher gewonnene Öl erstarrte zum Teil, scheint demnach ein Gemisch zweier isomerer Säuren $C_9H_{14}O_2$ zu sein, von denen die eine bei 69° schm. Möglicherweise ist das ψ-Campholacton das Lacton einer Oxyhexahydroxylylsäure. Bleibt eine Lsg. von Camphersäureanhydrid mit $AlCl_3$ mehrere Wochen in Berührung, so bleibt das gebildete ψ-Campholacton unverändert, die

[1]) Chem. News **81**, 94—95. — [2]) Proc. Chem. Soc. **14**, 111 u. **15**, 23; vgl. JB. f. 1898, S. 1091 u. JB. f. 1899, S. 1081. — [3]) Compt. rend. **129**, 1019; vgl. JB. f. 1899, S. 1080.

Isolauronolsäure verschwindet hingegen und zwei *Säuren*, $C_9H_{16}O_2$, entstehen, die teils durch Ausfrieren, teils durch ihre kristallinischen Amide sich trennen lassen. Die bei 77° schm. Säure ist die *Hexahydroxylylsäure*, die andere Säure, $C_9H_{16}O_2$, ist ölig, beide sind vielleicht cis- und trans-Modifikationen. *Tr.*

G. Blanc. Über die campholytische Säure und Isolauronolsäure[1]). — Vf. bespricht eingehend die verschiedenen Möglichkeiten für die Erklärung der Isomerie der *campholytischen* Säure und der *Isolauronolsäure* und schreibt schließlich die größte Wahrscheinlichkeit der Annahme von Walker zu, daß beide Säuren stereoisomer seien. Dann müßten sie aber dasselbe Oxydationsprod. geben. Im experimentellen Teil wird mitgeteilt, daß die Reduktion des Nitrils $C_8H_{13}CN$ von Forster[2]) mit Na und sd. A. zum *α-Aminocampholen*, $C_8H_{13}CH_2NH_2$, von Blaise und Blanc[3]) führt, Sdp. 185 bis 186°, Smp. des zugehörigen *Harnstoffs* 118 bis 120°, des *Oxamids* 131 bis 132°. *S.*

M. O. Forster. Infracampholensäure, ein Isomeres der campholytischen und Isolauronolsäure[4]). — Bei der Hydrolyse des ungesättigten Nitrils, das aus dem Anhydrid des Bromnitrocamphans mit wäss. NaOH erhalten wird, entsteht *Infracampholensäure*, $C_9H_{14}O_2$, als viscoses Öl, $Sdp._{24}$ 145°, $Sdp._{758}$ 239°, optisch-inaktiv. Wird durch heiße verd. H_2SO_4 in *Isolauronolsäure* umgewandelt. Bei Einw. von Brom auf die Säuren in Chloroformlsg. bei starker Kühlung bildet sich das *Dibromid der Infracampholensäure*, $C_9H_{14}O_2Br_2$, weiße kleine Nadeln (aus Petroleum), Smp. 125°. *Tribromdihydroinfracampholensäure*, $C_9H_{13}O_2Br_3$. wird gewonnen, wenn man Infracampholensäure mit Br in derselben Art behandelt wie bei Darst. des Dibromids der campholytischen Säure. Kristalle (aus Essigäther), Smp. 182°. *Aminoinfracampholen*, $C_8H_{13}NH_2$, erhält man aus dem Amid der Infracampholensäure mit BrONa als farbloses Öl, $Sdp._{754}$ 158 bis 160°, $D._{14}$ 0,8770. *Hydrochlorid*, Smp. 213°, *Pt-Salz*, Smp. 238 bis 240°, *Pikrat*, Smp. 213°, *Benzoylverb.*, Smp. 105°, *Carbamid*, Smp. 182°, *Phenylcarbamid*, Smp. 180°. *Tr.*

Ferd. Tiemann. Über die Konstitution der α-Cyklogeraniumsäure (mitbearbeitet und veröffentlicht von H. Tigges[5]). — Für die *α-Cyklogeraniumsäure*, bisher *Isogeraniumsäure* genannt, war noch nicht bewiesen, ob die doppelte Bindung in αβ- oder βγ-Beziehung zur Carboxylgruppe stehe. Da sie zu einer Ketooxysäure, $C_{10}H_{16}O_4$, mit einer Ketogruppe in γ-Beziehung zum Carboxyl oxydiert wird, ist die doppelte Bindung nur in βγ-Stellung möglich. Noch schärfer wird dies bewiesen durch die Oxydation sowohl der Dioxy- wie auch der Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure zu Isogeronsäure. Die α-Cyklogeraniumsäure ist demnach als *Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-1-methylsäure-6* zu bezeichnen. *Dioxydihydrocyklogeraniumsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Smp. 198 bis 200°; *Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, Smp. 145°. *Ketooxydihydrocyklogeraniumsäuresemicarbazon*, $C_{11}H_{19}N_3O_4$, Smp. 216°. *Dioxydihydrocyklogeraniumsäureäthylester*, $C_{12}H_{22}O_4$, Smp. 92°. *Dimethylacetyladipinestersäuresemicarbazon*, $C_{13}H_{23}N_3O_5$, Smp. 157°. *Bl.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 695—701. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 1141; JB. f. 1899, S. 2012. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 973; JB. f. 1899, S. 2032. — [4]) Chem. News 82, 312—313. — [5]) Ber. 33, 3713—3719.

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Ferd. Tiemann. Über Pinolsäure und deren Umwandlungsprodukte. (Mitbearbeitet und mitgeteilt von M. Kerschbaum[1]). — Analog der Oxydihydrocampholensäure spaltet die *Pinolsäure*, $C_8H_{18}O_3$, unter gewissen Bedingungen H_2O ab unter Bildung einer ungesättigten Säure, *Pinocampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, und des *Pinodihydrocampholenlactons*, $C_{10}H_{16}O_2$, welche in ihrer Struktur mit der α-Campholensäure und dem Dihydrocampholenlacton identisch sind. Ein glatter Übergang von Gliedern der Pinenreihe in solche der Campherreihe ist damit erreicht. — Es wird dann die Frage untersucht, ob durch Oxydation von Pinen eine optisch-aktive Pinonsäure erhalten wird, und festgestellt, daß durch Reduktion der festen Pinonsäure optisch-inaktive, durch Reduktion der flüssigen Pinonsäure optisch-aktive Pinolsäure entsteht. Eine feste optisch-aktive Pinonsäure konnte aber durch Oxydation der letzteren nicht erhalten werden. — Eine endgültige Aufklärung der Konstitution des Pinens und der Pinonsäure (ob die Tiemannsche oder die v. Bayersche Formel vorzuziehen) will die Untersuchung nicht geben. *Bl.*

K. Morishima. Über das Vorkommen der Milchsäure im tierischen Organismus mit Berücksichtigung der Arsenvergiftung[2]). — Die *Fleischmilchsäure* kommt in der Leber bei allen Tierarten vor. Sie findet sich regelmäßig auch in den Nieren, der Magendarmwand und im Blute. Nach dem Tode wird die Milchsäure der Leber entsprechend dem Glycogenschwunde vermehrt; es entsteht hierbei jedoch in erster Linie *Gärungsmilchsäure*. Bei Vergiftungen mit As_2O_3, bei denen der Glycogengehalt der Leber rapid abnimmt, wird der Milchsäuregehalt der Leber und des Blutes stark vermehrt, wobei jedoch nur *Paramilchsäure* entsteht. In den Nieren findet bei Vergiftungen mit As_2O_3 noch ein stärkeres Anwachsen der Milchsäure statt als in der Leber. *Bsch.*

F. Jean. Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukt[3]). — Die für Gerbereizwecke verwendete *Handelsmilchsäure* enthält wechselnde Mengen freier Mineralsäuren, Oxalsäure, flüchtige organische Säuren und verschiedene Salze. Zur Bestimmung der reinen *Milchsäure* im Handelsprod. titriert Vf. 5 bis 10 ccm der letzteren zur Feststellung der Gesamtacidität. Das gleiche Vol. wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, nach Zusatz von 10 ccm W. das Abdampfen zweimal wiederholt und die hinterbliebene nicht flüchtige Säure wieder titriert. Eine weitere bestimmte Menge wird ebenfalls mehrmals eingedampft, dann durch Zusatz von $BaCO_3$ neutralisiert, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird abgedampft und bei mäßiger Hitze geglüht, der Rückstand mit W. auf ein Filter gebracht, bis zum Aufhören der Alkalinität mit W. gewaschen, das $BaCO_3$ auf dem Filter mit einem Überschuß titrierter HCl gelöst und durch Rücktitration bestimmt. Aus der zur Zers. des $BaCO_3$ nötigen Menge HCl berechnet man die Milchsäure. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Säure = 9 mg Milchsäure. *Bsch.*

---

[1]) Ber. **33**, 2661—2670. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 217—244; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 45. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 285—286; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 692.

St. Epstein. Untersuchung über Milchsäuregärung und ihre praktische Verwertung[1]). — Durch Versuche mit rein gezüchteten Milchsäurebakterien ergab sich, daß die Milchsäuregärungsorganismen tatsächlich die Käsereifung bestimmen, eine richtige Gärung einleiten und zu Ende führen können. Die Arten der Michsäureerreger sind entscheidend für die Form, in der die Reifung eintritt, und zwar wirken sie teils chemisch, indem sie durch Bildung von Enzymen die Intensität der Reifung bestimmen, teils wirken sie weiter auf das Aroma. Da dieselben Milchsäureorganismen den Charakter der Butter in bestimmter Richtung beeinflussen, und da sie auch auf den Charakter der Käse von bestimmtem Einflusse sind, so ist die Forderung Hüppes berechtigt, daß man in den Molkereien bei Wahl der Reinkulturen nicht nur auf den Charakter der Säurewecker für die Butter, sondern auch auf die besondere Art der Käse, die bereitet werden sollen, zu achten hat. Die verschiedenen Arten der Milchsäureerreger lieferten unter ganz gleichen Bedingungen verschiedene Mengen *Milchsäure*, und zwar, mit Ausnahme einer Art, die *Linksmilchsäure*, und einer zweiten, die *Rechtsmilchsäure* erzeugte, die inaktive Modifikation. *Bsch.*

Wehmer. Über Ersatz der Gärungsmilchsäure durch technische Milchsäure[2]). — Ob man technische Milchsäure oder eine Reinzucht von Milchsäureerzeugern in der Brennereipraxis anwenden soll, ist abhängig vom Einzelfall. In der Mehrzahl der Fälle wird das rein chemische Verfahren die Reinzuchtmethode allmählich verdrängen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die vom Vf. angestellten Versuche über *Hefemaischesäuerung durch technische Milchsäure* zu beurteilen[3]). Das Wesentliche der Leistung der Milchsäurebakterien ist hierbei die Bildung der Säure; die Nebenwirkungen, Verflüssigung der dicken Maische und Verzuckerung, kommen für den Erfolg nicht in Frage. — Die künstlich gesäuerte Hefemaische war von gleich guter Beschaffenheit wie die „selbstgesäuerte“; auch das Hefegut war in beiden Fällen gleich. Die Beimengungen in der künstlichen Milchsäure sollen keinen schädlichen Einfluß ausüben. Statt der umständlichen Kammersäuerung empfiehlt Vf. folgenden Gang der Operation: 1. Maischen und Verzuckerung wie sonst; 2. Zusatz von Milchsäure zu der heißen oder wenig abgekühlten verzuckerten Maische (auf 100 l im Mittel 1 l 50%ige Handelsmilchsäure, eventuell auch mehr oder weniger, je nachdem eine bestimmte Acidität gewünscht wird); 3. Aussaat der Mutterhefe direkt nach dem Erkalten oder je nach dem Bedarf und ohne Schaden nach längerem Stehen der gesäuerten Maische wie sonst. — Die erwiesene Brauchbarkeit der rohen technischen Säure für Brennereizwecke und ihr billiger Preis regen die Frage ihrer Verwendbarkeit auch in anderen Fällen, speziell für das Würzeverfahren, an[4]). *Bsch.*

Wilhelm Beckers in Kempen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern. [D. R.-P. Nr. 113383][5]). — Die Abwässer von Konserven, insbesondere der Sauerkrautfabrikation, werden

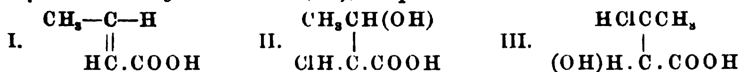
---

[1]) Arch. Hyg. **37**, 329—359; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 491. — [2]) Brennerei-Zeitg. **16**, Nr. 348, Hannover; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 696. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1898, Nr. 39 u. 40; vgl. JB. f. 1899, S. 906. — [4]) Kusserow, Brennerei-Zeitg. 1898, Nr. 346. — [5]) Patentbl. **21**, 1279.

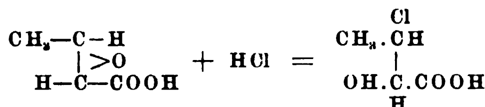
vor oder nach der Neutralisation mit $SnCl_2$ versetzt. Dadurch scheidet sich die Milchsäure in Form eines unl. oder zumindest schwer l. Niederschlages ab. *Oett.*

V. Staněk. Über die Zusammensetzung eines Aussüßwassers aus Spodiumfiltern[1]). — Das betreffende W. war nicht schnell genug aus den Filtern entleert worden; es war trübe, reagierte sauer und gab mit Bleiessig einen ungewöhnlich starken Niederschlag. Auf 40° Bé eingedickt, erstarrte es nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Die Trockensubstanz bestand größtenteils aus *milchsaurem Kalk*, und zwar aus etwa 42 Proz. *paramilchsaurem* Ca und etwa 6 Proz. *inaktiv milchsaurem* Ca. *Bsch.*

P. Melikoff. Über Halogenoxysäuren[2]). — Vf. beweist durch neue Tatsachen die schon früher von ihm geäußerte Ansicht, daß es bei der Addition von HClO oder HBrO an ungesättigte Säuren keine bestimmte Gesetzmäßigkeit gibt, sondern daß sich α- oder β-Halogenoxysäuren bilden, und zwar gleichzeitig oder getrennt, je nach den Umständen. Den stereoisomeren ungesättigten Säuren entsprechen die stereoisomeren Derivate der Oxysäuren. Bei der Addition von ClOH an Acrylsäure wurden, wie schon früher[3]) gezeigt, β-Chlormilchsäure und Chlorhydracrylsäure gebildet. Die Bildung der letzteren wurde jetzt durch Dest. mit H_2SO_4 bewiesen, wobei aus ihr nach der Rk. $CH_2OH.CHCl.COOH = H_2O + CH_2{=}CCl.COOH$ *α-Chloracrylsäure*, Smp. 64 bis 65°, entsteht. Ihr *Ba-Salz*, $(C_3H_2ClO_2)_2Ba + 2H_2O$, glänzende Tafeln. Die β-Chlormilchsäure liefert bei dieser Operation keine Chloracrylsäure. Der *Äthylester der Chlorhydracrylsäure*, $C_3H_4(C_2H_5)ClO_3$, Sdp. 207 bis 208°, unl. in W. — Bei der Addition von BrOH an Crotonsäure bildet sich hauptsächlich *α-Brom-β-oxybuttersäure* neben nur geringen Mengen von *β-Brom-α-oxybuttersäure*. Diese letztere Säure wurde in reinem Zustande durch Addition von HBr an β-Methylglycidsäure erhalten. Rhombische Prismen, Smp. 96 bis 97°. Ihre Struktur wurde dadurch nachgewiesen, daß sie beim Erwärmen ihres Na-Salzes Propionsäurealdehyd bildete. — Aus der Isocrotonsäure (I) entsteht bei der Addition von ClOH *Iso-α-chlor-β-oxybuttersäure* (II), Smp. 85,5°, und *β-Chlor-α-oxybuttersäure* (III), Smp. 85 bis 86°.



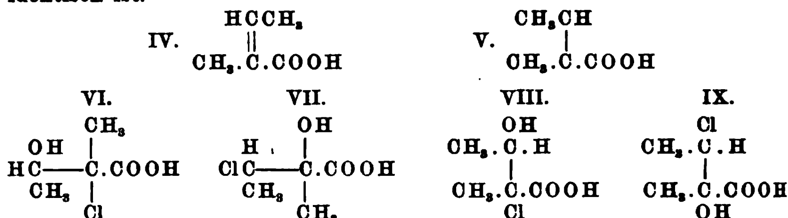
Der Isocrotonsäure entspricht auch die *Iso-β-chloroxybuttersäure*, Smp. 125°, welche durch Addition von HCl an Isoglycidsäure entsteht nach der Reaktion:



Die Tiglinsäure (IV) gibt mit ClOH die *α-Chloroxyvaleriansäure* (VI), Smp. 111,5°, und *β-Chloroxyvaleriansäure* (VII), Smp. 75°. Angelica-

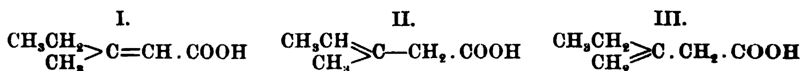
[1]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. **24**, 49—52; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 149. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 368—375; J. pr. Chem. [2] **61**, 554—560. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **13**, 165; JB. f. 1883, S. 1054.

säure (V) gibt mit HCl eine *Iso-α-chloroxyvaleriansäure* (VIII), Smp. 103°, und eine *β*-Säure, die mit der aus der Tiglinsäure erhaltenen identisch ist.



Die beiden *α*-Säuren, Smp. 103° und Smp. 111,5°, sind stereoisomer. Stereoisomer mit der *β*-Säure, Smp. 75°, ist die Iso-*β*-chloroxyvaleriansäure (IX), Smp. 92°, welche bei der Addition von HCl an die Iso-*αβ*-dimethylglycidsäure entsteht. *Lw.*

Aristarch Pokrowsky. *β*-Methyläthyläthylenmilchsäure und *β*-Methyläthylacrylsäure[1]). — N. Saytzew[2]) oxydierte das von ihm erhaltene Allylmethyläthylcarbinol mit $KMnO_4$ bloß zum Zweck, das ihm entsprechende Heptylglycerin zu erhalten. Vf. wollte diesen A. aber so oxydieren, daß die Oxydation bei der Aufspaltung der Doppelbindung erfolgt, um die dabei entstehende *β*-Methyläthyläthylenmilchsäure zu erhalten und zu studieren. Das gelang ihm bei Anwendung von $2^1/_2{}^0/_0$iger $KMnO_4$-Lsg. und bei einem Verhältnis von $4^1/_2$ At. O zu 1 Mol. A. Das daneben entstehende Glycerin wurde durch Ä. entfernt und dann die K-Salze der gebildeten Säuren durch H_2SO_4 zers. Die *β-Methyläthyläthylenmilchsäure* ist eine farblose, sirupartige Fl., die auch nach monatelangem Stehen im Vakuumexsiccator nicht erstarrte, l. in W., A. und Ä. Alle ihre Salze, welche aus ihr bei Einw. von den entsprechenden Carbonaten entstanden, sind in W. ziemlich ll. Es wurden dargestellt: das *Ca-Salz*, $\left[{}^{CH_3}_{C_2H_5}{>}C(OH)-CH_2-COO\right]_2 Ca$, nicht kristallisierend; das *Ba-Salz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, unter dem Mikroskop feinfaserige Aggregate; *Zn-Salz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Zn$, unter dem Mikroskop verlängerte prismatische Kristalle; *Ag-Salz*, $C_6H_{11}O_3Ag$; das *Cu-Salz* konnte nur sehr langsam, das *Pb-Salz* gar nicht in fester Form erhalten werden. — Bei der Dest. der wäss. Lsg. von *β*-Methyläthyläthylenmilchsäure mit H_2SO_4 wurde die *β-Methyläthylacrylsäure* erhalten. Dicke Fl., ll. in W., A. und Ä., kristallisiert beim Stehen im Vakuumexsiccator nicht. Zur Analyse wurde durch Einw. von Ag_2CO_3 das *Ag-Salz*, ${}^{CH_3}_{C_2H_5}{>}C{=}CH.COOAg$, flockiger Niederschlag, dargestellt. Da aus der *β*-Methyläthyläthylenmilchsäure, ${}^{CH_3CH_2}_{CH_3}{>}C(OH).CH_2.COOH$, Wasser in drei Richtungen abgespalten werden kann unter Bildung von



[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 65—69; J. pr. Chem. [2] **62**, 301—305. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 468; JB. f. 1882, S. 837.

von denen II und III Lactone bilden können, und die Ausbeute an der erhaltenen Säure in der Tat eine sehr geringe war, so nimmt Vf. an, daß die Rk. hauptsächlich die Prodd. II und III geliefert hat. Darüber sollen noch weitere Versuche angestellt werden. *Lw.*

Sinovius Talanzew. β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure [1]). — Gnedin [2]) erhielt bei der Oxydation von Allylmethyltertiärbutylcarbinol die *β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure*, konnte sie aber wegen Mangels an Material nicht einmal analysieren. Vf. erhielt diese Säure bei der Oxydation von 20 g des Carbinols, auf welches 1500 ccm W. gegossen wurden, mit 60 g $KMnO_4$, in 1500 ccm W. gelöst, d. h. bei 4 Atomen O auf 1 Mol. A. Um die Säure vollständig rein zu erhalten, muß sie über das schwer l. und gut kristallisierende Ag-Salz gereinigt werden. Sie stellt (aus Ä.) parallelogrammartige Täfelchen dar, wahrscheinlich des monosymmetrischen Systems, Smp. 72 bis 73°, ll. in A. und Ä., schwerer in W. Es sind folgende Salze durch Umsetzung mit den entsprechenden Carbonaten erhalten worden: das *Na-Salz*, kristallisiert nach dem Verdunsten des A. in undeutlich ausgebildeten Kriställchen; *Ca-Salz*, $\left[\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}{>}C(OH){-}CH_2.COO\right]_2Ca$, undeutlich ausgebildete Kriställchen; das *Mg-Salz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Mg$, wurde in dieser Zus. beim Neutralisieren der alkoh. Lsg. durch $MgCO_3$ erhalten, in wäss. aber bildet sich ein basisches Mg-Salz, das statt 7,11 Proz. Mg 23,33 Proz. Mg enthält. Die Zus. des *Zn-Salzes* spricht dagegen von einem sauren Salze, da statt 17,05 Proz. Zn, welche die Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Zn$ erfordern würde, in drei Analysen 10,38, 10,81 und 9,90 Proz. Zn gefunden wurden; *Ag-Salz*, $C_8H_{15}O_3Ag$, kleine, nadelförmige Kriställchen, schwer l. in kaltem W. *Lw.*

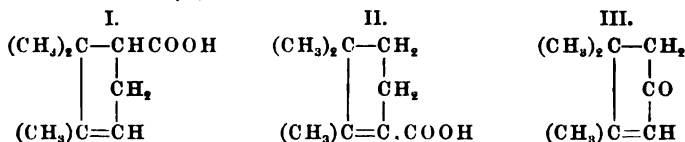
Carl Böttinger. Zur Kenntnis der Glycolsäure und Glyoxylsäure [3]). — Die Darst. der bisher unbekannten Acetylglycolsäure gelang auch dem Vf. nicht, als er Glycolsäure mit Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß kochte. Die durch fraktionierte Dest. erhaltene, unter 235° sd. Anteile erwiesen sich nach Verflüchtigung der leicht flüchtigen Bestandteile (Essigsäure usw.) bei 50° als *Glycologlycolsäure*. Farbloser, in kleinen Mengen unzers. destillierbarer Sirup von $D.^{23}$ 1,245. Lufttrockenes *Ca-Salz*, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 2H_2O$, schm. bei 105° zu einer farblosen Fl., die zu einer spröden Masse erstarrt. Aus der Fraktion oberhalb 235° schied sich etwas *Glycolid* in großen Kristallblättchen vom Smp. 78° aus. *Glyoxylsäure*, ebenso behandelt, liefert bei der Dest., wobei allerdings starke Verkohlung eintritt, ein zähflüssiges Destillat, das sich als unveränderte Glyoxylsäure erwies. Diese ist demnach destillierbar. *Salze der Glyoxylsäure: Kaliumsalz*, $C_2HKO_3 + H_2O$ (im Exsiccator getrocknet). Das hieraus durch $BaCl_2$ gefällte, ziemlich schwer l. *Ba-Salz* ist $(C_2HO_3)_2Ba + 4\,H_2O$; das besonders charakteristische *basische Bleisalz*, $C_2H_2O_4Pb$, ist schon von Debus erhalten. *S.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 69—72; J. pr. Chem. [2] **62**, 306—309. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 273; JB. f. 1898, S. 922. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 619—620.

O. Doebner. Zur Kenntnis der Glyoxylsäure. I. Mitteilung[1]). — *Glyoxylsäure* wird am besten *dargestellt*, indem man (65 g [2]) Dichloressigsäure mit Kalilauge (1 : 1) neutralisiert, (100 g) festes Kaliumacetat zufügt und 1 Stunde unter Rückfluß kocht. Nach dem Erkalten wird die Lsg., welche *diacetyldioxyessigsaures Kalium*, $CH(OCOCH_3)_2COOK$, enthält, vom KCl abfiltriert, mit der 10fachen Menge W. mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, wodurch Verseifung eintritt, und mit der berechneten Menge Baryumacetat (128 g) in konz. Lsg. gefällt[3]). Das schwer l. Baryumsalz der Glyoxylsäure wird etwas gewaschen und mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4 zers., das Filtrat bei 18 bis höchstens 25° unter 20 mm Druck eingedampft, dann noch im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Glyoxylsäure bildet einen farblosen, allmählich gelblich werdenden Sirup. *S.*

Ferd. Tiemann. Über die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure. (Mitbearbeitet und veröffentlicht von M. Kerschbaum und H. Tigges[4]). — Abweichend von Noyes, dessen Nomenklatur angenommen und empfohlen wird, beobachten Vff. bei der Einw. von HNO_2 auf Aminodihydrocampholytsäure neben einer Oxy- und ungesättigten Säure das Lacton der Oxysäure, *Campholytolacton*, $C_9H_{14}O_2$, Smp. 115 bis 116°. Der Abbau der Campholytsäure zu Dimethyltricarballylsäure spricht dafür, daß in der Oxydihydrocampholytsäure die OH-Gruppe sich in γ-Stellung zum Carboxyl befindet. — *Oxydihydrocampholytsäure*, $C_9H_{16}O_3$, Smp. 132 und 133°; Ba-Salz, $C_{18}H_{30}O_6Ba$. — $KMnO_4$ oxydiert die α-Campholytsäure, $C_9H_{14}O_2$, zu *Dioxydihydrocampholytsäure*, $C_9H_{16}O_4$, Smp. 158°, und zu einer *Ketonsäure*, $C_9H_{14}O_4$, Smp. 192°, HNO_3 zum *Dimethyltricarballylsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_5$, und zu *Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$. Für die *α-Campholytsäure* wird die Formel I angenommen, für die feste β-Campholytsäure, die aus der flüssigen α-Säure mittels Säuren erhalten wird, bestätigen Vff. die Blancsche Formel (II). —



Entgegen den Angaben von Fittig und Woringer ist die *Oxydihydrolauronolsäure*, $C_9H_{16}O_3$, Smp. 144 bis 145°, sehr wohl haltbar. — Durch Bromierung von γ-Lauronolsäure erhalten Vff. neben dem *Bromcampholacton* Aschans eine *Dibromdihydrolauronolsäure*, $C_9H_{14}Br_2O_2$, Smp. 185°, welche leicht *Isobromcampholacton*, $C_9H_{13}BrO_2$, Smp. 94°, liefert. — Die Lauronolsäuren werden durch $KMnO_4$ zu *Dioxydihydrolauronolsäure*, $C_9H_{16}O_4$, Smp. 153 bis 154°, und zu einem Keton *Laurenon*, $C_9H_{12}O$, Sdp.$_{16}$ 92 bis 95°, oxydiert, für welches die Formel III bewiesen wird. — *Laurenonoxim*, $C_8H_{13}NO$, Smp. 105 bis 107°; *Laurenonoxaminoxim*, $C_8H_{16}N_2O_2$, Smp. 159°; basisches Cu-Salz der Dioxydihydrolauronolsäure, $C_9H_{16}O_5Cu$; *Laurolen*, C_8H_{14}, Sdp. 121 bis 122°. *Bl.*

---

[1]) Ann. Chem. 311, 129—131. — [2]) Im Original steht Tle., es sind aber Gramm gemeint. — [3]) Das Ba-Salz der Diacetylessigsäure ist ll. — [4]) Ber. 33, 2935—2952.

Alexander Kasansky. Über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinusölsäure und ihr Acetylderivat[1]). — Vf. führte folgende Versuche mit der Ricinusölsäure aus. Leitet man in *Ricinusölsäure* während einiger Stunden gasförmigen HBr ein, so entsteht ein *Prod.*, dem die Zus. $C_{18}H_{35}BrO_2$ zukommt, wobei also offenbar die OH-Gruppe durch Br ersetzt wurde. Bei der Reduktion der alkoh. Lsg. dieses Bromids durch Zn und HCl auf dem Wasserbade wurde eine Säure, Smp. 68 bis 70°, Erstarrungsp. 67 bis 66°, erhalten, die sich als Stearinsäure erwies, daneben, in geringerer Menge, eine wahrscheinlich nicht homogene Substanz, Smp. 50 bis 53°, Erstarrungsp. 48°. Setzt man aber die Einw. von HBr auf die Ricinusölsäure länger fort, so entsteht fast reine *Dibromstearinsäure*, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, die bei der Reduktion mit Zn und HCl nur Stearinsäure gab. Nun müssen sich die beiden Br-Atome nicht an benachbarten C-Atomen befinden, denn bekanntlich spalten Verbb., welche ihre Br-Atome an benachbarten C-Atomen enthalten, diese Br-Atome einfach ab, ohne sie durch H zu ersetzen. Nun könnte nach der Formel der Ricinusölsäure von Krafft[2]), $CH_3(CH_2)_5-CHOH-CH{=}CH-(CH_2)_8COOH$, bei der Bearbeitung mit HBr sowohl $CH_3(CH_2)_5CHBrCHBr.CH_2.(CH_2)_8COOH$ als auch $CH_3(CH_2)_5CHBr.CH_2.CHBr(CH_2)_8COOH$ entstehen, also hätten wir bei der Reduktion sowohl die Stearinsäure als die Oleïnsäure erhalten müssen. Da aber bei hinreichend langer Einw. von HBr sich ein Prod. bildet, das bei der Reduktion nur Stearinsäure liefert, so spricht das für die Formel der Ricinusölsäure von Goldsobel[3]), $CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2.CH{:}CH(CH_2)_7COOH$, da aus dieser bei Einw. von HBr nur Dibromprodd. entstehen können, welche die Br-Atome an nicht benachbarten C-Atomen enthalten, d. h. $CH_3(CH_2)_5CHBr-CH_2-CH_2-CHBr-(CH_2)_7COOH$ oder $CH_3(CH_2)_5.CHBr.CH_2CHBr-CH_2-(CH_2)_7COOH$. — Vf. acetylierte nun die Ricinusölsäure und behandelte das Acetylderivat mit HBr, damit das Br nur an die Doppelbindung gehen kann. Er erhielt dabei das *Bromid*, $C_{18}H_{34}BrO_2.OC_2H_3O$. Die Reduktion dieses Bromids mit Zn und HCl und Verseifung mußte eine *Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{35}(OH)O_2$, ergeben. Tatsächlich wurde eine Säure von dieser Zus. erhalten, die sich aber durch Löslichkeit usw. von den anderen bisher dargestellten Stearinsäuren unterscheidet. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Lw.*

Alexander Kasansky. Über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleïnsäure und ihre Acetylverbindung[4]). — Durch Sättigen mit gasförmigem HBr wird die OH-Gruppe der Ricinusölsäure durch Br ersetzt. Da dieses Rk.-Prod. beim Reduzieren mittels Zn und HCl hauptsächlich Stearinsäure liefert, so dürfte es Monobromstearinsäure sein. Bei längerer Behandlung mit HBr bildet sich *Dibromstearinsäure*. In dieser stehen die Br-Atome nicht an benachbarten C-Atomen, denn sie gibt durch Reduktion nur Stearin-, keine Ölsäure. Wird die OH-Gruppe durch Überführen in das Acetylderivat vor dem Angriff des HBr geschützt, so bildet sich ein Bromür, aus welchem nach der Reduktion und darauffolgender Behandlung mit KOH eine neue *Oxystearin-*

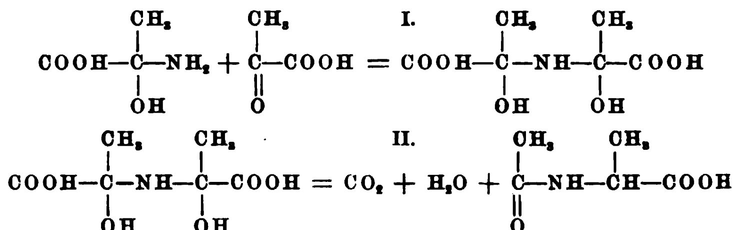
---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 149—155. — [2]) Ber. **21**, 2734; JB. f. 1888, S. 1920. — [3]) Ber. **27**, 3121; JB. f. 1894, S. 910. — [4]) J. pr. Chem. [2] **62**, 363—368.

säure resultiert. *Monobromstearinsäure*, $C_{18}H_{35}BrO_2$; *Dibromstearinsäure*, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$; *Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_3$, Smp. 81 bis 82°; *Acetylbromoxystearinsäure*, $C_{20}H_{37}BrO_4$. *Bl.*

Ketonsäuren.

A. W. K. de Jong. Einwirkung der Pyrotraubensäure auf ihr Ammoniumsalz [1]). — Sättigt man Pyrotraubensäure nur zur Hälfte mit Ammoniumcarbonat oder vermischt man eine mit NH_3 neutralisierte Lsg. von Pyrotraubensäure mit einer gleichen Menge freier Pyrotraubensäure, so wird *α-Acetaminopropionsäure* erhalten. Vf. glaubt, daß 1 Mol. des NH_4-Salzes, $CH_3-CO-COONH_4$, sich in eine tautomere Form $CH_3-C(OH)(NH_2)-COOH$ umlagert und daß diese mit dem zweiten Mol. Pyrotraubensäure unter vorübergehender Bildung der hypothetischen Verb. I reagiert, die dann unter Verlust von CO_2 und H_2O durch Atomverschiebung in *α*-Acetaminopropionsäure übergeht.



Die Konstitution der erhaltenen Säure wurde durch ihre Synthese bestätigt. Die Bildung von Phenylacetylphenylalanin aus Phenylpyrotraubensäure und NH_3 durch Erlenmeyer jun. und Kunlin ist eine völlig analoge Rk. — *Experimenteller Teil.* Die Bereitung der Pyrotraubensäure wird näher beschrieben. Die beste Ausbeute an roher Säure (71 Proz. der theoretischen) gibt eine Kombination der Methoden von E. O. de Visser und Erlenmeyer, d. h. Dest. von je 470 g Weinstein mit 250 g $KHSO_4$ und 247 g konz. H_2SO_4. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Dest. im Vakuum. Aus der Fraktion 67 bis 73° (15 mm) wurde eine bei + 13° schm. Säure erhalten. Zur quantitativen Bestimmung fällt man Pyrotraubensäure mit einer Lsg. von HCl-Phenylhydrazin und wiegt den im Exsiccator getrockneten Niederschlag des Phenylhydrazons; den im Filtrat und Waschwasser gelösten Anteil kann man nach der Löslichkeit in W. (0,1344 g im Liter) berechnen. — *α-Acetaminopropionsäure.* Sättigt man eine konz. Lsg. von Pyrotraubensäure mit allmählich zugefügtem festem $(NH_4)_2CO_3$ und läßt die etwas bräunlich gewordene Lsg. einen Tag stehen, so erstarrt sie fast vollständig zu sehr dünnen Nadeln von acetaminopropionsaurem Ammonium, das durch Umkristallisieren farblos wird. Zur Gewinnung der freien Säure wird Pyrotraubensäure wie vorstehend mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert und die gleiche Menge Pyrotraubensäure zu-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 259—310.

gesetzt; hierauf tritt unter starker CO_2-Entw. abermalige starke Erwärmung ein (bei Anwendung von je 100 g Pyrotraubensäure stieg die Temperatur der neutralen Lsg. innerhalb 30 Minuten von 11° auf 62°). Die nach einem Tage ausgeschiedenen Kristalle werden aus W. umkristallisiert. System rhombisch. $a:b:c = 0{,}7729:1:1{,}0983$ [1]). Sie schm. bei 132 bis 133°, sind l. in W. und A., fast unl. in Ä. Die bei der Rk. gebildete CO_2 wurde nach Abzug der aus dem $(NH_4)_2CO_3$ entwickelten in Übereinstimmung mit obiger Bildungsgleichung gefunden. Durch Kochen mit konz. HCl oder mit Natronlauge wird die neue Säure in Essigsäure und α-Alanin umgewandelt. Umgekehrt kann man sie durch Erhitzen von α-Alanin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid gewinnen, jedoch muß zur Erzielung einer guten Ausbeute jeder Überschuß an Anhydrid vermieden werden. — *Salze der α-Acetaminopropionsäure.* Die Säure gibt sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. Das *Kalium*- und *Natriumsalz* sind sirupös und hygroskopisch. Das *Ammoniumsalz*, $C_5H_8NO_3(NH_4) + H_2O$, in langen Nadeln kristallisierend, schm. bei 100° und verliert beim Erhitzen neben dem Kristallwasser noch NH_3. *Baryumsalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$; kristallinisch, ll. in W. *Calciumsalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$; kristallinisch. Das *Magnesiumsalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Mg + 7 H_2O$, kristallisiert sehr leicht. *Zinksalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Zn + H_2O$; kristallinisch, sehr hygroskopisch. *Bleisalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Pb + 3 H_2O$; kristallinisch. Verliert 1 Mol. H_2O bei 120° unter Schmelzung, den Rest erst bei 140° unter Zers. Das kristallinische *Kupfersalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Cu$, ist grün, seine Lsg. blau. Das *Silbersalz*, $C_5H_8NO_3Ag + H_2O$, kristallisiert in mikroskopischen, lichtbeständigen Nädelchen. Der *Äthylester*, $C_5H_8NO_3 . C_2H_5$, aus der alkoh. Lsg. der Säure mit HCl erhalten und nach dem Neutralisieren mit einer Lsg. von K_2CO_3 mit Chlf. extrahiert. Zu Rosetten vereinigte hygroskopische Nadeln vom Smp. 39 bis 40°. Aus ihrer wäss. Lsg. scheidet Chlor ein öliges *Chlorderivat*, $C_5H_8NO_3 . CHCl . CH_3$, ab, das beim Erhitzen mit verd. HCl sogleich unter Bildung von Acetaminopropionsäure verseift wird. NH_3 zers. das Öl unter Entw. eines tränenreizenden Geruches (Crotonaldehyd); destilliert man und behandelt das Destillat mit Ag_2O, so enthält das Filtrat Silberacetat. Hieraus wird auf obige Formel geschlossen. Das *Amid*, aus dem Äthylester durch wäss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, ist anfangs sirupös. Aus W. kristallisiert es in kleinen Rhomben vom Smp. 157 bis 158°. *Salzsaure α-Acetaminopropionsäure*, $C_5H_9NO_3 . HCl$, bildet sehr hygroskopische Nadeln, die schon an der Luft ihren HCl-Gehalt verlieren. Das *salpetersaure Salz*, $C_5H_9NO_3$, HNO_3, ist viel beständiger. Ll. Nadeln, die bei 64 bis 65° unter stürmischer Zers. schmelzen. Die wäss. Lsg., auf dem Wasserbade erhitzt, gibt Essigsäure und salpetersaures α-Alanin. Durch Neutralisieren von salpetersaurer Acetamidopropionsäure mit $CaCO_3$ wird ein gut kristallisiertes *Doppelsalz*, $(C_5H_8NO_3)_2Ca + (NO_3)_2Ca + 6 H_2O$, erhalten. Ein entsprechendes Ba-Salz ist nicht darstellbar, ebenso nicht schwefelsaure Acetaminopropionsäure. — Um *pyrotraubensaures Ammonium*, $C_3H_3O_3(NH_4)$, darzustellen, fügt man zu einer gekühlten

[1]) Die kristallographischen und optischen Eigenschaften sind im Original eingehend beschrieben.

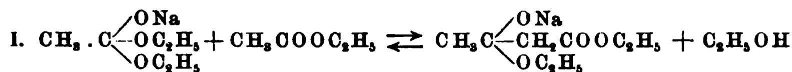
Mischung von 25 g Pyrotraubensäure (Fraktion 50 bis 90°) und 25 g absoluten A. auf einmal 18 g $(NH_4)_2CO_3$, dekantiert sofort beim Nachlassen der CO_2-Entw. und fällt die Lsg. mit Ä. Das Salz scheidet sich als eine Kristallmasse von weißen Nadeln aus, wird mit Ä.-A. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Das Salz ist sehr unbeständig, färbt sich schon beim Trocknen etwas rötlich (die rote Färbung wird durch Alkali gelb, durch Säuren wieder rot). In W. ist es sll. Die Lsg. reagiert neutral; sie wird noch schneller rot als das feste Salz, beim Erwärmen entwickelt sie CO_2. Beim Verdunsten über H_2SO_4 hinterläßt eine Lsg. von pyrotraubensaurem NH_4 unter CO_2-Entw. eine rote gummiartige Masse; α-Acetaminopropionsäure bildet sich hierbei nicht. — Die Mutterlauge von der Bereitung der α-Acetaminopropionsäure wird an der Luft fast vollständig fest. Entfernt man aus der festen Masse die darin noch vorhandene Acetaminopropionsäure durch Kochen mit abs. A., löst den Rückstand in W. und neutralisiert in der Wärme mit $BaCO_3$, so lassen sich aus der Lsg. zwei Baryumsalze gewinnen, die durch Umkristallisation gereinigt werden. Das *Baryumsalz* I, große durchsichtige Prismen, ist ein saures Salz einer *Säure* $C_6H_{11}NO_5$, die in Nadeln kristallisiert, bei 220° unter Aufschäumen schm. und durch Kochen mit verd. H_2SO_4 nicht zersetzt wird. Seine Formel ist $(C_6H_{10}NO_5)_2Ba + 8H_2O$. Von dem Kristallwasser entweichen $4H_2O$ über H_2SO_4. In kaltem W. ist es schwer l. Seine Lsg. reagiert neutral. Durch Zusatz der berechneten Menge $Ba(OH)_2$ zu seiner heißen Lsg. wird das in dünnen Nadeln kristallisierende *neutrale Baryumsalz* gewonnen. Das *neutrale Silbersalz*, $C_6H_9NO_5Ag_2$, ist ein amorpher, bald kristallinisch werdender Niederschlag. — *Baryumsalz* II, aus der Mutterlauge von I erhalten, gibt eine *Säure* $C_6H_{11}NO_5 + H_2O$, kleine rhomboëderähnliche Prismen, die sich bei 208° zers. Durch kochende, verd. H_2SO_4 wird sie zers. *Saures Ammoniumsalz*, $C_6H_{10}NO_5(NH_4) + H_2O$, durch Verdampfen der Lsg. der Säure in überschüssigem NH_3. Nadeln. Die Lsg. reagiert neutral. *Saures Baryumsalz*, $(C_6H_{10}NO_5)_2Ba + 8H_2O$, sehr dünne Nadeln, ähnlich dem gewöhnlichen Schimmel. *Saures Silbersalz*, $C_6H_{10}NO_5Ag + H_2O$, amorpher, dann kristallinisch werdender Niederschlag, in W. wl. Beide isomere Säuren geben die Jodoform-Rk., welche α-Acetaminopropionsäure *nicht* gibt. Über ihre Konstitution läßt sich noch nichts sagen. S.

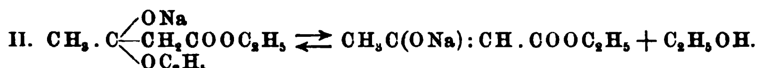
Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan. Zur Kenntnis des Acetessigesters. II. Mitteilung [1]). — Für die Affinitätsgröße des *Acetessigesters* haben die Vff. früher [2]) den Wert $0{,}63 \times 10^{-7}$ angegeben. Dieser Wert ist nicht richtig, ein reineres Material ergab $K_E = 2 \times 10^{-11}$. Verseifungsversuche mit Acetessigester und Triäthylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und NH_3 ließen für die Verseifungsgeschwindigkeit die Konstante $k = 28{,}6$ finden, solche mit *Dimethylacetessigester* und $NaOH$ $k = 2{,}85$. *Fa.*

W. Dieckmann. Über die Acetessigesterkondensation und ihre Umkehrung [3]). — Im Einklang mit früheren Studien ergeben die neuen

[1]) Ber. 33, 1140—1152. — [2]) Ber. 32, 3390; JB. f. 1899, S. 969. — [3]) Ber. 33, 2670—2684.

Untersuchungen des Vf., daß das Verhalten der β-Ketoncarbonsäureester gegen alkoh. Natriumäthylat in engster Beziehung zu ihrer Acidität steht, daß die Spaltung um so schwerer eintritt, je stärker die Acidität der β-Ketoncarbonsäureester ist. Für die Spaltung werden folgende Phasen angenommen, deren jede ihrerseits eine Umkehrung der entsprechenden Phasen bei der Kondensation ist:





Neu beschrieben werden: *α-Äthylhydrozimtsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_2$, Sdp. 251 bis 253°; *α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester*, $C_{10}H_{16}O_3$, Sdp.$_{12}$ 110 bis 111°; *α-Methylpimelinsäureäthylester*, $C_{12}H_{22}O_4$, Sdp.$_{12}$ 140°; *γ-Acetyldiäthylacetessigester*, $C_{12}H_{20}O_4$, Sdp. 255 bis 260°; Cu-Salz, $C_{24}H_{38}O_8Cu$. *Bl.*

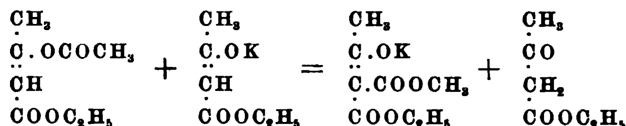
Paul Cohn und Siegfried Tauss. Über Acetessigsäurementhylester [1]). — Acetessigester, mit Menthol 4 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, liefert den *Acetessigsäurementhylester*, $CH_3-C(OH)=CH-COOM$, als weiße Nadeln vom Smp. 30 bis 32° und Sdp.$_9$ 145°. Das *Hydrazid* dieser Verb., $CH_3-C(NH-NH-C_6H_5)=CH-COOM$, bildet, aus Weingeist umkristallisiert, monokline Kristalle vom Smp. 82 bis 83°, die sich an der Luft in 4 bis 5 Tagen rot färben und in 8 bis 10 Tagen zu einem rotbraunen Öl zerfließen. Auch die Lsg. wird an der Luft bald gelb. Beide Verbb. wirken auf Kalt- und Warmblütler lähmend; auf Bakterien wirken sie nur bei direktem Kontakt tötend (Näheres siehe im Original). Versuche, einen α-Methylindolcarbonsäurementhylester zu erhalten, analog dem von Nef aus Acetessigesterhydrazid gewonnenen α-Methylindolcarbonsäureester, schlugen fehl, auch konnte der aus dem Hydrazid durch HgO entstehende rote amorphe Azokörper, $[CH_3-C(N=N-C_6H_5)=CH-COOM$, nicht analysenrein erhalten werden. Dagegen führte Behandlung mit KCN + HCl in äth. Lsg. zu einem *Cyanhydrin*, $C_{15}H_{25}NO_3 + {}^1/_2 H_2O$, weiße Nädelchen, die bei 73 bis 76° unter Trübung (Wasserabscheidung) schm., ll. in allen Lösungsmitteln. Das *Natriumsalz des Esters* wird sehr leicht erhalten und bildet weiße oder gelblichweiße Kristallklumpen, die an der Luft zerfließen. *S.*

L. Claisen und E. Haase. Über die Acetylierung des Acetessigesters [2]). — Um die Reihe der Acetylderivate des Acetessigesters zum Abschluß zu bringen, wenden Vff. die neue Claisensche Acylierungsmethode, Einw. von Säurechloriden auf Körper mit der Gruppe $-COCH_2CO-$ bei Ggw. von Pyridin, an. Aus *Acetessigester* und Äthylchlorid bei Ggw. von Pyridin erhalten sie *O-Äthylacetessigester*, $C_8H_{12}O_4 = CH_3C(OCOCH_3):CH.COOC_2H_5$, Sdp.$_{10}$ 104 bis 105°, und *O-Acetat des Diacetessigesters*, $C_{10}H_{14}O_5 = CH_3.C(OCOCH_3):C(COCH_3)COOC_2H_5$, Sdp.$_{10}$ 142 bis 144°. *Bl.*

---

[1]) Ber. 33, 731—734. — [2]) Daselbst, S. 1242—1246.

L. Claisen und E. Haase. Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate [1]). — Um Einblick in die sogenannte abnorme Rk. des Acetessigesters zu gewinnen, versuchen Vff. zunächst die Umwandlung des *O-Äthylacetessigesters* (*β*-Äthoxycrotonsäureesters), $CH_3C(OC_2H_5).CH.COOC_2H_5$, in den gewöhnlichen Äthylacetessigester, $CH_3COCHC_2H_5COOC_2H_5$, erhalten aber statt des letzteren unter Abspaltung von Äthylen Acetessigester. Mit den O-Acylderivaten, aus Acetessigester und Säurechlorid bei Ggw. von Pyridin dargestellt, wurden bessere Erfolge erzielt als mit den Alkylderivaten. O-Acetylacetessigester, $CH_3.C(OCOCH_3):CH.COOC_2H_5$, lagerte sich, bei Wasserbadtemperatur mit K_2CO_3 behandelt, in das Alkalisalz des C-Acetylacetessigesters, $CH_3C(OK):C(COCH_3)COOC_2H_5$, um. Aus dem bisher noch unbekannten, von Behre jetzt dargestellten *O-Äthylacetessigsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_4 = CH_3C(OCOCH_3):CHCOOCH_3$, Sdp.$_{17}$ 95°, resultierte analog das K-Salz des Diacetessigsäuremethylesters, $(CH_3CO)_2CH.COOCH_3$; Smp. des hieraus dargestellten Cu-Salzes, $C_{14}H_{18}O_8Cu$, nicht 200°, wie früher beschrieben, sondern 226 bis 227°. — Die Umwandlung der O-Derivate in die C-Derivate verläuft wesentlich rascher, wenn dem Gemenge etwas Kaliumacetessigester zugegeben wird; sie läßt sich dann durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Vff. halten es für wahrscheinlich, daß bei der Behandlung von Natriumketonsäureestern mit Säurechloriden erst O-Acylate entstehen, und daß diese erst durch den vorhandenen Natriumketonsäureester in die C-Acylverbindung übergeführt werden. *Bl.*

Ferd. Tiemann. Über die Inversion der Verbindungen der Citralreihe. (Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt [2]). — Die Inversion der Verbb. der Citralreihe liefert nach den bisherigen Beobachtungen immer beide Isomere. Die Oxydation der Inversionsprodd. führt daher meistens zu den Oxydationsprodd. beider Reihen. *α*- und *β-Cyklo-Geraniolen*, C_9H_{16}, Sdp. 130 bis 140°, erhalten durch Inversion des Geraniolens mittels H_2SO_4, werden oxydiert zu *Isogeronsäure* und *Geronsäure*, $C_9H_{16}O_3$, die durch ihre Semicarbazone identifiziert werden. Aus Geraniumsäure entsteht beim Digerieren mit H_2SO_4 durch Ringschließung neben anderen Rk.-Prodd. *α*- und *β-Cyklogeraniumsäure*. *Isogeronsäure-Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, Smp. 198°; *Geronsäure-Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, Smp. 164°. *Bl.*

W. Dieckmann. Über die Nitrosierungsprodukte cyklischer *β*-Ketoncarbonsäureester (Bisnitroso-*β*-ketoncarbonsäureester und *α*-Oximidodicarbonsäuren [3]). — Die Untersuchungen sollen Einblick verschaffen in die Konstitution des *Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters*. Zur Nitrosierung werden angewandt die Methode von V. Meyer, nach welcher durch Einw. nascierender HNO_2 auf die Monoalkylacetessig-

[1]) Ber. 33, 3778—3784. — [2]) Daselbst, S. 3710—3713. — [3]) Daselbst, S. 579—595.

ester als Spaltungsprodd. Essigsäure und der Ester der entsprechenden α-Oximidoalkylessigsäure erhalten wurden, ferner Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die absolut alkoh. Lsg. der Na-Salze, wodurch Hantzsch die Propionsäureester spaltete, endlich die Methode von Claisen, Versetzen mit Salpetrigsäureestern in Ggw. von Natriumäthylat oder HCl. Nach den Methoden von V. Meyer und Hantzsch resultierten aus den cyklischen β-Ketoncarbonestern die erwarteten Ester der entsprechenden α-Oximidodicarbonsäuren mit offener Kette in unbefriedigender Ausbeute. Durch Variation der Hantzschen Methode, Einw. der Na-Verb. der cyklischen β-Ketoncarbonester auf Äthylnitrit wurde gute Ausbeute erzielt. Nach Claisen wurden neben diesen Estern bimol. Nitrosoderivate der Ketoncarbonester erhalten, deren Charakter v. Baeyers Bisnitrosoketonen der Terpenreihe nahesteht. Ähnlich wie bei v. Baeyer entsteht hier in erster Phase das einfache Nitrosoderivat der β-Ketoncarbonsäureester, welches sich dann teilweise spaltet, teilweise umlagert, ferner durch Spaltung mit alkoh. Kali in die entsprechende α-Oximidodicarbonsäure bzw. deren Ester übergeht, während allerdings durch HCl nicht die erwartete Bisnitrosylsäure isolierbar ist, sondern neben einem Cl-haltigen Öl nur α-Oximidoadipinsäureester. Die so erhaltenen α-Oximidoderivate der Adipinsäure und Pimelinsäure werden analog den von Hantzsch studierten α-Oximidocarbonsäuren (-Bernsteinsäure und -Glutarsäure) beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von CO_2 zu Körpern gespalten, die durch Alkalien unter Ammoniakentw. Glutarsäure bzw. Adipinsäure geben und demnach Halbnitrile oder Monoamide dieser Säuren sind. Auch beim Erhitzen mit W. entstehen die Halbnitrile. *α-Oximidoadipinsäureester*, $C_{10}H_{17}O_5N$, Smp. 52 bis 53°; *α-Oximidoadipinsäure*, $C_6H_9O_5N$, Smp. 151 bis 152°, saures Ag-Salz, $C_6H_8O_5NAg$, *γ-Cyanbuttersäure* (Halbnitril der Glutarsäure), *Pentanitrilsäure*, $C_5H_7O_2N$, Smp. etwa 45°. *Bisnitroso-β-ketopentamethylencarbonsäureester*, $C_{16}H_{22}O_8N_2$, Smp. 114°; *α-Oximidopimelinsäure* (Heptenoxim-2-disäure), $C_7H_{11}O_5N$, Smp. 142 bis 143°, saures Ag-Salz, $C_7H_{10}O_5NAg$. *Bisnitroso-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{26}O_8N_2$, Smp. 110° unter Gasentw. *Bl.*

W. Dieckmann und A. Groeneveld. Über Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von β-Methyladipinsäureester entstehenden Methyl-β-ketomethylencarbonsäureesters [1]. — Bei der intramol. Kondensation des β-Methyladipinsäureesters können zwei isomere cyklische Ketoncarbonsäureester entstehen, deren Konstitutionsbeweis weder durch Keton- noch durch Säurespaltung gelang. Durch Nitrosierung mußten aber verschiedene α-Oximido-β-methyladipinsäuren mit verschiedener Stellung der Oximido- und Methylgruppen erhalten, durch Spaltung der betreffenden Säure endlich β- oder α-Methylglutarsäure geliefert werden. Zur Nitrosierung wurde mit bestem Erfolge Äthylnitrit und Natriumäthylat benutzt, aber ein Gemenge der beiden Isomeren erhalten, welches größtenteils aus β-Methylglutarsäure bestand. *Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester*, $C_9H_{14}O_3$, Sdp.$_{12}$ 112 bis 113°; *α-Oximido-β-methyladipinsäureester*, $C_{11}H_{19}O_5N$, Smp. 59 bis 60°; *α-Oximido-β-methyladipinsäure (Methyl-4-hexanoxim-2-disäure)*,

[1]) Ber. **33**, 595—605.

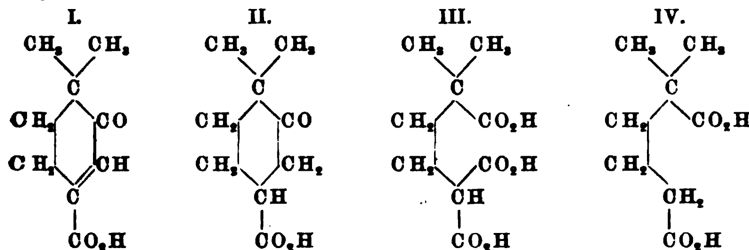
$C_7H_{11}O_5N = HOOC.C(:N.OH).CH_2.CH.(CH_3)CH_2.COOH$, Smp. 162 bis 163°; Ag-Salze: $C_7H_9O_5NAg_2$ und $C_7H_{10}O_5NAg$. *β-Methylglutarsäure*, $C_6H_{10}O_4$, Smp. 85 bis 86°; *Methyldiketopentamethylendicarbonsäureester*, $C_{12}H_{16}O_6$, Smp. 108°. *Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäure-Äthylester*, $C_{18}H_{26}O_8N_2$, Smp. 94°; *Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäure-Methylester*, $C_{16}H_{22}O_8N_2$, Smp. 94°. — Anmerkung (α-Oximidopropionsäureäthylester, $C_5H_9O_3N$, Smp. 93 bis 94°); *α-Oximidobuttersäureäthylester*, $C_6H_{11}O_3N$, Smp. 62 bis 63°; *α-Oximidohydrozimtsäureäthylester* (Phenylbrenztraubensäureäthylesteroxim), $C_{11}H_{13}O_3N$, Smp. 57 bis 58°. *Bl.*

Arthur Lapworth und Edgar M. Chapman. Camphonsäure, Homocamphoronsäure und Camphononsäure [1]). — *Camphonsäure*, $CH_2.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)(COOH).C(CH_3)_2$, nennen die Vff. eine zuerst von Forster [2]) dargestellte Säure, welche am einfachsten durch Erhitzen von *α-Monobromcampholid* (10 g) mit Kalilauge (6,8 g KOH, 20 ccm W.) und nachheriges Ansäuern mit HCl erhalten wird. Ziemlich große, abgeplattete, stark doppeltbrechende Prismen, wl. in kaltem, leicht in heißem W., unl. in P.Ä. Smp. bei langsamem Erhitzen 194°, im Kapillarröhrchen 198°, nach vorherigem Sintern zu einer campherähnlichen Masse, wahrscheinlich einer isotropen Modifikation. *Oxim*, $C_{10}H_{17}O_3N$, Nädelchen, Smp. 125 bis 127°, die Schmelze bleibt beim Erkalten flüssig. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, abgeplattete Nadeln, Smp. 222 bis 223° (Zers.). *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{24}O_3N_2$, *p-Bromphenylhydrazon*, weiße Pulver, deren *Na-Salze* analysiert wurden. Beim Bromieren der Camphonsäure in Chlf.-Lsg. entsteht *Dibromcamphonsäure*, $CH_2.CBr_2.CO.CH_2.C(CH_3)(COOH).C(CH_3)_2$, Nadeln oder Prismen, Smp. 144° (Zers.), wl. in W., Bzl., Chlf., ll. in Eisessig. Letztere Lsg. gibt beim Kochen mit Na-Acetat (1 Mol.) *Monobromcamphonlacton*, $CH_2.CBr.CO.CH_2.C(CH_3)(COO).C(CH_3)_2$, glänzende Nadeln oder Prismen, unl. in W., Smp. 110 bis 111°. Mit überschüssigem Br erwärmt, liefert die Dibromcamphonsäure *Tribromcamphonlacton*, $CH_2.CBr.CO.CBr_2.C(CH_3)(COO).C(CH_3)_2$, weiße Nadeln, unl. in W., ll. in Chlf., Smp. 166 bis 167°. Bei Einw. von HCN (bzw. KCN + HCl) auf die äth. Lsg. der Camphonsäure und nachheriger Verseifung mit überschüssiger HCl, entsteht ein dickes, farbloses Öl, welchem sich durch Chlf. das *Lacton* einer *Hydroxy-trans-dicarbonsäure*, $CH_2.CH_2.C(COOH).CH_2.C(CH_3)(COO).C(CH_3)_2$, entziehen läßt, farblose Nadeln, Smp. 144 bis 145°, wl. in W., unl. in P.Ä., ll. in A. Aus verd. Essigsäure kristallisiert es in langen, wasserhaltigen Nadeln. Beim Erhitzen auf seinen Sdp. wird es zers. unter Abspaltung von W. und CO_2. Es bildet zwei *Ba-Salze*: $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ba$, Nädelchen; $C_{11}H_{16}O_5Ba$, amorph, in kaltem W. leichter l. als in heißem. Dem nach der Chlf.-

[1]) Chem. Soc. J. 77, 446—467; vgl. Lapworth und Chapman, daselbst 75, 990; JB. f. 1899, S. 1104; Lapworth, Chem. Soc. J. 75, 1134; JB. f. 1899, S. 2015. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 46; JB. f. 1896, S. 195.

Extraktion verbleibenden Rückstand entzieht Essigäther eine geringe Menge einer *Hydroxy-cis-dicarbonsäure*, $CH_2 . CH_2 . C(OH)(COOH) . CH_2 . C(CH_3)(COOH) . C(CH_3)_2$, glänzende, kompakte Kristalle, unl. in Chlf., Bzl., P.Ä., wl. in W., ll. in A., Smp. 207° (Gasentw.). Die Schmelze scheint ein Anhydrid zu sein, l. in Chlf. und Bzl., unl. in Na_2CO_3. — Versuche, die *Homocamphoronsäure* zu bromieren, schlugen fehl. Ihr *Trimethylester*, $C_7H_{13}(COOCH_3)_3$, ist eine nahezu farblose Fl., Sdp. 305 bis 308° (geringe Zers.). *Anhydrohomocamphoronsäure* gibt bei Einw. von PCl_3, nachdem das Rk.-Prod. an der Luft Feuchtigkeit aufgenommen hat, *β-Anhydrohomocamphoronsäure*, $COOH . C_7H_{13} . CO . O . CO$, Platten oder Prismen, Smp. 128 bis 129°, in Bzl. und Chlf. weniger l. als das isomere Ausgangsmaterial, demselben aber in seinem sonstigen Verhalten sehr ähnlich. Gibt beim Erhitzen CO_2 ab und hinterläßt Camphononsäure, Smp. 87°, liefert dasselbe Anilid und p-Toluidid (Smp. 98 bis 100 bzw. 163 bis 164°). — Die Darst. der *Camphononsäure* durch Erhitzen der *Homocamphoronsäure* läßt sich dadurch vereinfachen, daß man das Rohprod. im Vakuum destilliert. Dabei wurde als Nebenprod. eine sehr geringe Menge eines bei 203 bis 205° siedenden *Ketons* erhalten. Die Homocamphoronsäure, wie sie durch Oxydation des Monobromcampholids entsteht, scheint demnach nicht ganz rein zu sein. Die Einw. von HCN auf Camphononsäure ergab auch unter verschiedenen Rk.-Bedingungen keine Resultate. Das *Oxim* der Camphononsäure, $COOH . C_8H_3 : N . OH$, bildet harte Prismen, Smp. 177 bis 178°, wl. in W., fast unl. in Bzl. und Chlf. Aus Methylalkohol kristallisiert es in durchsichtigen Rhomboëdern, welche Lösungsmittel enthalten und es beim Liegen abgeben. Die Bromierung der Camphononsäure in Chlf.-Lsg. liefert eine *Säure*, $C_8H_6Br_4$, farblose, glänzende Nadeln oder Prismen, Smp. 78°, unl. in P.Ä., W. und heißer Kalilauge. *Fa.*

G. Blanc. Über die Konstitution der Isolauronsäure[1]). — Dihydroisolauronsäure wird durch Natriumhypobromit zu einer dreibasischen Säure (III), der *Dimethyl-1, 1-butantricarbonsäure-1, 4, 4*, $C_9H_{14}O_6 = CO_2H–C(CH_3)_2–CH_2–CH_2–CH(CO_2H)_2$, oxydiert. Diese kristallisiert aus W. in schönen harten, durchsichtigen Prismen, wl. in kaltem W. und Ä. Sie schm. bei 167° unter lebhafter Entw. von CO_2, indem sie in die bei 86 bis 87° schm. *αα-Dimethyladipinsäure* (IV) übergeht.



1) Bull. soc. chim. [3] 23, 273—280; Compt. rend. 130, 840—841.

Vf. findet hierdurch seine Konstitutionsformel der *Isolauronsäure* [I] [1]) bestätigt, wie vorstehendes Schema zeigt [2]). Bei der Oxydation mit schwächerer HNO_3 (4 Vol. Säure von 1,36 : 4 Vol. W.) gibt Dihydroisolauronsäure *αα-Dimethylglutarsäure* (Smp. 84 bis 85°, Smp. des Anilids 147°); mit stärkerer Salpetersäure (gleiche Voll. Säure von 1,36 und W.) wird außerdem *αα-Dimethylbernsteinsäure* (Smp. 142°) und etwas Oxalsäure erhalten. *S.*

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Th. Salzer. Zu meiner Kristallwassertheorie. Zweite Mitteilung. Zum Teil nach Versuchen von Tschunkur [3]). — 1. Malonsaures Calcium und seine Homologe. Über das malonsaure Ca wurde schon früher [4]) berichtet. Tschunkur bestätigt des Vfs. Angaben über das methylmalonsaure Ca. Das *n-propyl-* und *n-butylmalonsaure Ca* sind amorphe Pulver und enthalten 2 Kristallwasser, dagegen kristallisieren das *dimethyl-* und *methyläthylmalonsaure Ca* in Nadeln mit 3 Kristallwasser. 2. Beweise für das Bestehen weiterer trimolekularer Salze. Hierher rechnet Vf. die von Fittig gefundenen Ca-Salze der Propylitaconsäure und Dimethylfumarsäure. 3. Das α-brombenzoësaure Ca kristallisiert nicht, wie Rhalis [5]) angibt, mit 3, sondern in Übereinstimmung mit der Theorie des Vfs. nur mit 2 W.; ebenso hat das p-brombenzoësaure Ca nicht $1^1/_2$, sondern 3 Kristallwasser. *Fu.*

Henry Rondel Le Sueur. Die Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Dihydroxystearinsäure [6]). — Schm. man Dihydroxystearinsäure (Smp. 130,5 bis 131°) mit KOH bei niederer Temperatur, so entstehen 2 Säuren. Eine dieser *Säuren*, $C_{18}H_{34}O_5$, ist zweibasisch, kristallisiert in langen, flachen, bei 111 bis 111,5° schmelzenden Nadeln. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{32}O_5Ag_2$, weiße Fällung, *Ca-Salz* kristallisiert mit 3 Moll. H_2O. *Äthylester*, $C_{18}H_{32}O_5(C_2H_5)_2$, hellgelbe, ölige Fl., $Sdp._{30}$ 269 bis 270°. Die zweite *Säure*, $C_{18}H_{34}O_3$, bildet kleine Platten (aus A.), Smp. 78,5 bis 79°, und ist wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche Saytzeff in unreinem Zustande bei der Dest. von Dihydroxystearinsäure erhielt. Wird Dihydroxystearinsäure bei höherer Temperatur mit KOH geschmolzen, so resultieren *Azelaïnsäure*, *Pelargonsäure* und ein Öl ($Sdp._{50}$ 280 bis 300°). *Tr.*

Th. Salzer. Über Schmelzpunktregelmäßigkeiten [7]). — In einer früheren Abhandlung [8]) hat Vf. darauf hingewiesen, daß bei den normal alkylierten Bernsteinsäuren der Smp. voraussichtlich regelmäßig sinkt, in dem Maße, wie der C-Gehalt in dem Alkyl zunimmt. Inzwischen haben Bone und Sprankling [9]) für *Methylbernsteinsäure* den loc. cit.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 830—854; JB. f. 1899, S. 1071 ff. — [2]) Vf. bemerkt in einer Anmerkung, daß die von ihm seit Jahren angenommene Konstitutionsformel der Isolauronolsäure durch die neuere Untersuchung von Noyes (Ber. **33**, 55; dieser JB., S. 794) bestätigt werde. — [3]) J. pr. Chem. **61**, 157—165. — [4]) Daselbst **57**, 497; JB. f. 1898, S. 1056. — [5]) Ann. Chem. **198**, 106; JB. f. 1879, S. 676. — [6]) Chem. News **81**, 202. — [7]) J. pr. Chem. [2] **61**, 165—168. — [8]) Daselbst [2] **57**, 506 und 511; vgl. JB. f. 1896, S. 135. — [9]) Chem. Soc. J. **75**, 839—864; vgl. JB. f. 1899, S. 1011.

berechneten Smp. 111° bestätigt gefunden. Die vermuteten Regelmäßigkeiten bei den Smpp. der Malonsäuren werden sich nicht bestätigen, weil bei diesen Säuren Smp. und Zersetzungspunkt zu nahe beieinander liegen. Den Smp. der *Malonsäure* gibt Vf. zu 136,5° an. Den frühen Eintritt der Zers. beobachtet man am besten bei Verwendung größerer Mengen Substanz und Einlegen eines dünnen Pt-Drahtes in das Schmelzröhrchen. *Isopropylmalonsäure*, Smp. 87°, Zers. bei 120°. *Methyläthylmalonsäure* zers. sich bei 118° im Gegensatz zu *Dimethylmalonsäure*, welche bis gegen 200° beständig ist. *n-Propylbernsteinsäure*, Smp. 95°. Das Ca-Salz besitzt die Zus. $CaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$. Vf. weist auf ähnliche Regelmäßigkeiten wie bei den Methylbernsteinsäuren hin, die bei den Aniliden, den Estern der p-Oxybenzoësäuren und den Goldsalzen mancher Basen beobachtet worden sind. *Bsch.*

G. Massol. Über den acidimetrischen Wert der substituierten Malonsäuren, verglichen mit dem der entsprechenden normalen Säuren [1]). — Vf. stellt die in seinen bisherigen Untersuchungen gefundenen Wärmemengen Q (große Cal.), die bei der Neutralisierung der genannten Säuren mit Kali gemäß der Gleichung $C_nH_{2n-2}O_4$ (fest) + 2 KOH (fest) = $C_nH_{2n-4}O_4K_2$ (fest) + $2H_2O$ (fest) + Q frei werden, in nachstehender Tafel zusammen:

	Normale Säuren.		*Nicht normale Säuren.*	
C_3	Malonsäure	48,57		
C_4	Bernsteinsäure	46,40	Methylmalonsäure	49,08
C_5	Glutarsäure	44,23 [2])	Äthylmalonsäure	48,25
C_6	Adipinsäure	45,45	n-Propylmalonsäure	46,34
C_7	Pimelinsäure	—	n-Butylmalonsäure	46,86
C_8	Suberinsäure	44,76	i-Amylmalonsäure	46,49
C_9	Azelaïnsäure	—		
C_{10}	Sebacinsäure	43,99		

Die Neutralisationswärme der nicht normalen Säuren ist stets größer als die der normalen von gleichem C-Gehalt. Während die der ersteren mit steigendem C-Gehalt zuerst abnimmt und dann konstant bleibt, strebt die der letzteren einem Minimum zu, das doppelt so groß ist als die Neutralisationswärme der Essigsäure (Q = 21,9). S.

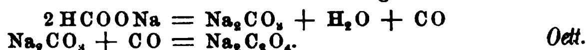
E. Salkowski. Über Entstehung und Ausscheidung der Oxalsäure [3]). — Nach Vf. nimmt die Ausscheidung von *Oxalsäure* bei Vermehrung des Eiweißgehaltes der Nahrung nicht zu, sondern ab. Es kann daher das Eiweiß nicht die Quelle der Oxalsäure sein. Die Quelle der Oxalsäure im Stoffwechsel ist die Harnsäure, aus der sie durch Oxydation entsteht. Durch Trypsinverdauung und bakterielle Eiweißzers. wird Oxalsäure aus Eiweiß nicht abgespalten. Als Ort der Entstehung der Oxalsäure könnte die Leber in Betracht kommen. Nach Jacoby zerstört Kalbsleber Harnsäure nicht. In 1 kg Kalbsleber fand Vf. 10,66 bzw. 8,73 mg, in Rindleber 12 mg Oxalsäure, in Hundeleber war die Menge quantitativ nicht mehr zu bestimmen, obgleich Hundeleber Harnsäure zu oxydieren vermag. Im Fleischextrakt wurden 8,33 mg pro 1 kg Rindfleisch festgestellt, Hundefleisch enthielt nur 4 mg.

---

[1]) Compt. rend. 130, 338—340. — [2]) Diese Zahl ist wahrscheinlich etwas zu niedrig gefunden. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 37, 434—437; Ref. Chem. Centr. 71, II, 131—132.

Wenn man annimmt, daß Oxalsäure wie Harnsäure aus Nucleïn bzw. Nucleïnalbumin stammt, so ist ihre Menge im Harn eine individuelle Größe. *Tr.*

M. Goldschmidt in Köpenik bei Berlin. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure. [D. R.-P. Nr. 111078][1]). — Durch Erhitzen eines Gemisches von Formiaten der Alkalien mit deren Carbonaten auf 360° erhält man die theoretisch berechnete Menge von *Alkalioxalaten*.



$$2\,HCOONa = Na_2CO_3 + H_2O + CO$$
$$Na_2CO_3 + CO = Na_2C_2O_4.$$

Oett.

W. Zopf. Oxalsäurebildung durch Bakterien[2]). — Die Fähigkeit, C-haltige organische Verbb. zu Oxalsäure zu oxydieren, ist sowohl bei chlorophyllhaltigen als auch bei chlorophyllfreien Pflanzen, besonders Pilzen, vorhanden. Es war daher nicht unwahrscheinlich, daß auch aërobe Bakterien mit ausgesprochenem O-Bedürfnis *Oxalsäure* zu bilden imstande sein würden. Nach Vf. kommt in der Tat den Essigbakterien diese Fähigkeit zu, z. B. dem Bac. aceti Hansen, acetigenum Henneberg, acetosum Henneberg, ascedens Henneberg, Kützingianum Hansen, Pasteurianum Hansen und Xylinum Brown. Der Nachweis der Oxalsäure gelingt, wenn die Bakterienkolonien in unmittelbarster Berührung mit der Luft entstehen, also auf festem Nährboden. Hierzu diente eine 10%ige Nährgelatine mit 2 bis 3 Proz. Traubenzucker und 1 Proz. Pepton. Um die Kolonien herum konnte man Calciumoxalat beobachten. Die Oxalsäure bildet sich aus dem Zucker. *Bsch.*

K. Bülow. Über Oxalsäurebestimmung in sauren Rübenblättern[3]). — Die neue Methode soll nach Vf. vor der Schlösingschen (Extraktion der mit H_2SO_4 angesäuerten Blätter mit Ä.) den Vorzug verdienen. 5 g Rübenblätter werden mit 5 ccm einer 22%igen H_2SO_4 durchgeknetet. Darauf verreibt man sie mit 5 bis 6 g Bimssteinpulver, bis die Masse krümelig und völlig trocken wird. Das Gemisch wird in ein beiderseitig offenes, unten mit Wattebausch verschlossenes, etwa 14,5 cm langes Glasrohr von 2 cm lichter Weite eingefüllt und das Rohr oben ebenfalls mit Wattebausch verschlossen. Alsdann wird das Rohr in den Extraktionsapp. gebracht und der Inhalt mit Ä. ausgelaugt. Die so erhaltene äth. Lsg. wird mit 50 ccm W. unterschichtet und der Ä. bei niederer Temperatur verdunstet. Die Lsg. wird auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert und das Filter noch warm mit heißem W. gewaschen. Die klare, weingelb gefärbte Lsg. wird mit NH_3 neutralisiert, mit Essigsäure wieder angesäuert und aus derselben die *Oxalsäure* mittels essigsauren Kalks gefällt. Da in dem Niederschlage sich auch $CaSO_4$ findet, so wird derselbe mehrere Male mit HCl wieder gelöst und mit NH_3 ausgefällt. *Bsch.*

K. Andrlik und V. Staněk. Über die Bestimmung der Oxalsäure im Diffusionssaft und die Bedeutung derselben für den Zuckerfabrikbetrieb[4]). — Vff. geben eine Zusammenstellung der Arbeiten über das Vorkommen von *Oxalsäure* in der Zuckerrübe und den aus dieser hergestellten Zuckerprodd. Während alle bisherigen Methoden zur Be-

---

[1]) Patentbl. **21**, 823. — [2]) Ber. deutsch. bot. Ges. **18**, 32—34; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 731. — [3]) J. f. Landw. **47**, 359—367; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 374. — [4]) Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. **24**, 52—60; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 149.

stimmung der Oxalsäure unsichere Resultate geben, soll die Methode der Vff. zuverlässig sein. Der mit HCl angesäuerte Diffusionssaft wird etwa 24 Stdn. mit Ä. extrahiert und nach Vertreibung des Ä. die Oxalsäure im Auszuge wie üblich gefällt. Auf die wirkliche Trockensubstanz des Diffusionssaftes berechnet, wurden 0,14 bis 0,99 Proz. Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, gefunden. Auf Saft von 14° Bé berechnet, beträgt die Oxalsäure 0,02 bis 0,143 Proz. Für die Fabrikation ist das Auftreten der Oxalsäure, die im Safte an Alkalien gebunden vorkommt, insofern von Wichtigkeit, als bei der Scheidung durch Zers. der Alkalien diese im Safte verbleiben und den Hauptanteil der bleibenden Alkalität ausmachen. Bei einer Alkalitätshöhe von etwa 0,1 Proz. CaO in der ersten Saturation wird die Hauptmenge der Oxalsäure als Kalksalz ausgeschieden. Bei geringerer Alkalität bleibt ein Teil in Lsg. und scheidet sich dann in festen, schwer zu entfernenden Krusten im Verdampfkörper ab. In die Sirupe und Melassen geht nur ein kleiner Teil Oxalsäure über, Füllmassen dürfen bei richtiger Arbeit kaum nachweisbare Mengen erhalten. *Bsch.*

G. Wyrouboff. Kristallform einiger Alkalioxalate[1]). — Vf. ergänzt und berichtigt die Angaben früherer Autoren. *Ammoniumdioxalat*, $C_2O_4(NH_4)H.H_2O$, nicht, wie La Provostaye[2]) angibt, nach (010), sondern nach (011) spaltbar. Ebene der optischen Achsen (100). Starke Doppelbrechung. *Neutrales Kaliumoxalat*, $C_2O_4K_2.H_2O$, optische Achsenebene = Symmetrieebene. Starke Doppelbrechung. *Wasserfreies Kaliumdioxalat*, C_2O_4KH, dimorph, bei über 15° auskristallisiert, wasserfrei und monoklin, bei niedriger Temperatur auskristallisiert mit 1 Mol. H_2O, zerfließlich und rhombisch. Nach Rammelsberg 0,61947 : 1 : 0,33588, $ac = 110°\,19'$. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Gute Spaltbarkeit nach (101), weniger gut nach (010). Sehr starke Doppelbrechung. Vf. zieht eine andere Aufstellung vor, z. B. (101) = (100), (100) = ($\bar{1}$01). Dann würde man erhalten 0,7388 : 1 : 1,1676, $ac = 98°\,20'$. *Wasserhaltiges Kaliumdioxolat*, $C_2O_4KH.H_2O$, rhombisch, am besten unter 15° abgekühlt. Gute Spaltbarkeit nach (010), auf welcher Fläche die negative spitze Bisectrix senkrecht steht. (001), Ebene der optischen Achsen. Sehr starke Doppelbrechung. *Natriumdioxalat*, $C_2O_4NaH.H_2O$, von Loschmidt fälschlich als monoklin bezeichnet. Bei 30° trikline Kristalle, 0,5913 : 1 : 0,6073, $bc = 75°'\,46$, $ac = 94°$, $ab = 104°\,27'$. *Rubidiumtetraoxalat*, $(C_2O_4)_4H_6Rb_2$, triklin, 0,5858 : 1 : 0,6752, $bc = 79°\,44'$, $ac = 85°\,38'$, $ab = 97°\,49'$. *Bsch.*

H. Gillot. Über die Zersetzung des neutralen Ammoniumoxalats[3]). — I. Zers. durch W. 0,1510 g Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$, wurden in etwa $^3/_4$ l W. gelöst, die Lsg. aus einem auf 130° erhitzten Ölbade abdestilliert und das verdampfte W. ergänzt. Jede halbe Stunde wurde das mit den Dämpfen verflüchtigte NH_3 bestimmt. Nach $^1/_2$ Stde. waren 8,23 Proz. des Salzes zers., nach $7^1/_2$ Stdn. 58,17 Proz. Die Temperatur des Ölbades wurde nun auf 140° erhöht. Nach 15 Stdn.

[1]) Bull. Soc. franç. Minéral. **23**, 141—147; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 843. — [2]) Rammelsberg, Handb. der krist. Chem. II. — [3]) Belg. Akad. Bull. 1900, S. 744—767.

war das Salz vollkommen zers. Die zurückbleibende Oxalsäure zerfällt teilweise in CO_2 und Ameisensäure. Ammoniumoxalat erleidet also bei längerem Kochen mit W. völlige Zers. in NH_3 und Oxalsäure. Derselbe Versuch bei 70° ausgeführt ergab, daß nach 117 Stdn. erst 4 Proz. des Salzes zers. waren. Bei 50° konnte keine Zers. konstatiert werden. II. Trockene Luft wirkte bei 19 bis 21° auf das Salz nicht ein, bei 65° wurde es lediglich wasserfrei. NH_3 wird nicht verflüchtigt. III. In feuchter Luft längere Zeit bei Zimmertemperatur gehalten, nahmen das wasserfreie wie das wasserhaltige Salz W. auf, so daß das Prod. der Formel $C_2O_4(NH_4)_2 + 2{,}62$ bzw. $+ 2{,}71\ H_2O$ entsprach. IV. Sonnenlicht, in geringerem Grade auch diffuses Licht wirkt auf die Zers. des *Ammoniumoxalats* in derselben Weise ein wie Wärme. S.

G. Wyrouboff. Über einige Oxalate[1]). — Vf. bespricht zunächst die einschlägige Literatur und gibt die Darstellungsweise der untersuchten *Aluminiumchrom-* und *Ferrioxalate* usw. an. $Al_2 . 6\ C_2O_4 (NH_4)_6 . 6\ H_2O$, monokline, an der Luft rissig werdende und 1 Mol. H_2O verlierende Kristalle. $Al_2 . 6\ C_2O_4K_6 . 6\ H_2O$, isomorph mit dem vorigen, 0,9994 : 1 : 0,3951, $ac = 92° 51'$. $Al_2 . 6\ C_2O_4Rb_6 . 6\ H_2O$, isomorph mit dem vorigen, verliert nach kurzer Zeit 1 H_2O und wird dabei rissig und matt an der Oberfläche. Nach nicht ganz sicheren Messungen 1,0188 : 1 : 0,4049, $ac = 95° 2'$. $Al_2 . 6\ C_2O_4Tl_6 . 4\ H_2O$, Formel unsicher, da chemische Analyse mit Schwierigkeiten verbunden. Wl. in kaltem W., leichter in heißem. Isomorph mit dem vorigen. 0,9730 : 1 : 0,4128, $ac = 93° 39'$. $Al_2 . 6\ C_2O_4Na_6 . 9\ H_2O$, bei 115 bis 150° entweicht alles H_2O. Vollkommen isomorph mit den entsprechenden Fe- und Cr-Oxalaten. Beim Erkalten Tafeln nach (010), beim Verdampfen nach (001), 1,3990 : 1 : 1,1980, $ac = 99° 28'$. Im starken Überschuß mit dem entsprechenden Aluminiothalliumoxalat auf 30° erwärmt, bildet sich ein isomorphes Doppelsalz im Verhältnis von 64,19 $Al_2 . 6\ C_2O_4Na_6 . 9\ H_2O$ und 35,81 $Al_2 . 6\ C_2O_4Tl_6 . 9\ H_2O$, welches nicht isoliert werden konnte. Es ist isomorph mit dem reinen Na-Salz. $Al_2 . 6\ C_2O_4Na_6 . 5\ H_2O$. Beim längeren Erwärmen des vorigen Salzes auf 60° bilden sich quadratische, durch Liegenlassen an der Luft rasch in die vorige wasserreichere Modifikation übergehende Kristalle, welche bei 110° 1 Mol. H_2O, den Rest bei 150° verlieren. 1 : 0,5726. $Al_2 . 6\ C_2O_4Li_6 . 11\ H_2O$, langsam zerfließende, ll., trikline Kristalle. $Al_2 . 6\ C_2O_4Li_6 . 19\ H_2O$. Über H_2SO_4 bei 0° erhalten. $Al_8 . 24\ C_2O_4Na_{19}K_5 . 32\ H_2O$. Vf. erklärt die einfachere, von Kehrmann aufgestellte Formel $Al_2 . 6\ C_2O_4Na_4K_2 . 8\ H_2O$ für unrichtig. Bei 110° verliert das Salz 24 H_2O, den Rest bei 150°. Es ist pseudoregulär, und zwar stellt es einen Aufbau rhombischer Individuen in regulärer Anordnung dar. $Al_2 . 6\ C_2O_4Rb_3Na_3 . 5\ H_2O$ wurde durch Eindampfen einer Lsg. aus 1 Mol. des Salzes $Al_2 . 6\ C_2O_4Rb_6 . 6\ H_2O$ mit etwas weniger als 1 Mol. der entsprechenden Na-Verb. bei 20 bis 30° in Gestalt langer Kristalle erhalten, welche bei 110° 4 H_2O, bei 150° den Rest verlieren. Monokline, häufig verzwillingte Kristalle. Deutlich nach (010) spaltbar, 1,2321 : 1 : 0,8816, $ac = 91° 38'$. $Al_2 . 24\ C_2O_4Rb_{14}Na_{10} . 23\ H_2O$,

[1]) Bull. Soc. franç. Minéral. **23**, 65—141; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 839—843.

monokline Kristalle aus der Rb im Überschuß enthaltenden Mutterlauge des letzteren, 1,3647 : 1 : 1,1924, *ac* = 100° 38'. $Al_2 . 6 C_2 O_4 Na_3 (NH_4)_3 . 7 H_2 O$. Ohne daß das Mischungsverhältnis einen Einfluß ausübt, wurde ein einziges, mit der Rb-Verb. $Al_2 . 6 C_2 O_4 Rb_3 Na_3 . 5 H_2 O$ isomorphes Doppelsalz erhalten, 1,2147 : 1 : 0,8560, *ac* = 90° 30'. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 (NH_4)_6 . 6 H_2 O$, 0,9833 : 1 : 0,3870, *ac* = 95° 18'. Wasserabgabe bei 110°. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 K_6 . 6 H_2 O$, 1,006 : 1 : 0,399, *ac* = 93° 69'. Wasserabgabe bei 110°. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Rb_6 . 6 H_2 O$, 1,0221 : 1 : 0,3963, *ac* = 92° 25'. Abgabe des letzten H_2O bei 140°. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Na_6 . 9 H_2 O$, spaltbar nach (001), 1,3866 : 1 : 1,2012, *ac* = 100° 24'. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Li_6 . 11 H_2 O$, kristallisiert bei über 15°, sll., triklin, 1,0202 . 1 : 0,8099, *bc* = 95° 4', *ac* = 81° 22', *ab* = 109° 50'. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Li_6 . 17 H_2 O$, kristallisiert bei unter 15°, gibt an der Luft 9 H_2O ab und wird dabei grün. Basale Spaltbarkeit. Wahrscheinlich rhombisch. 0,5840 : 1 : 1,5523. $Cr_8 . 24 C_2 O_4 Na_{19} K_5 . 32 H_2 O$ (Kehrmann und Pickersgill: $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Na_4 K_2 . 8 H_2 O$), unter allen möglichen Bedingungen gleichmäßig entstehend. Pseudoreguläre, tiefgrüne, fast schwarze, nur in dünner Schicht durchsichtige, nicht pleochroitische Kristalle. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Na_3 (NH_4)_3 . 7 H_2 O$, sehr beständig und leicht darstellbar. Spaltbar nach (010) 1,2006 : 1 : 0,8493, *ac* = 90° 20'. Verliert bei 110° 6 H_2O, den Rest unter Zerfall. $Cr_2 . 6 C_2 O_4 Rb_3 Na_3 . 7 H_2 O$, tief violette Kristalle, die bei 110° 6 H_2O, den Rest bei 160° abgeben. Spaltbar nach (001), 1,4008 : 1 : 1,1594, *ac* = 100° 40'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 K_6 . 6 H_2 O$, schon bekannt, 1,001 : 1 : 0,3954, *ac* = 94°. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 (NH_4)_6 . 6 H O_2$, 0,9959 : 1 : 0,3932, *ac* = 92° 15'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 Rb_6 . 6 H_2 O$, 1,0106 : 1 : 0,4004, *ac* = 95° 12'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 Tl_6 . 4 H_2 O$, blaßgrün, wl., 0,9601 : 1 : 0,4115, *ac* = 94° 5'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 Na_6 . 9 H_2 O$, spaltbar nach (001), 1,3692 : 1 : 1,2010, *ac* = 100° 16'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 Li_6 . 9 H_2 O$, kristallisiert bei über 10°, triklin, 1,1975 : 1 : 1,4460, *bc* = 82° 17', *ac* = 100° 20', *ab* = 113° 48'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 Li_6 . 15 H_2 O$, aus derselben Lsg. wie vorige Verb. über Schwefelsäure bei 0°, triklin, 0,4572 : 1 : 0,1998, *bc* = 94° 4', *ac* = 84° 30', *ab* = 95° 50'. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 K_5 Na$ (nach Kehrmann $Fe_2 . 6 C_2 O_4 K_2 Na_2$), lichtbeständige, tief dunkelgrüne Rhombendodekaëder mit Oktaëder- und Ikositetraëderflächen. $Fe_2 . 6 C_2 O_4 Rb_5 Na$, isomorph mit dem vorigen. Große Oktaëder mit dem Rhombendodekaëder. $Fe_2 O_3 . 6 C_2 O_4 (NH_4)_3 Na_3 . 7 H_2 O$ wurde unter allen Umständen erhalten. Verliert 6 H_2O bei 110°, das 7. bei 130°. Spaltbar nach (010), 1,2169 : 1 : 0,8457, *ac* = 91° 17'. Vf. faßt die Allgemeinergebnisse am Schlusse zusammen. Fe verhält sich in chemischer Hinsicht abweichend von Cr und Al; es bildet bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Oxalate, was die anderen bei keiner Temperatur tun. Rätselhaft sind die Veränderungen, welche die Oxalate mit 7 H_2O beim Erhitzen vor der Entwässerung erleiden. Der Pleochromismus der Chromoxalate ist im allgemeinen beträchtlich, aber variabel. Sein Maximum erreicht er bei den K-, NH_4- und Rb-Verbb. mit 6 H_2O, und zwar tiefblau längs der Vertikalachse, blaugrün längs *a* und rot längs *b*. Da die Kristalle stets in der Richtung der Vertikalachse gestreckt sind, erscheinen sie blau, in Wirklichkeit aber ist ihre Eigenfarbe, wie $Cr_8 . 24 C_2 O_4 Na_{19} K_5 . 32 H_2 O$ lehrt, violett. Diese Verb. ist pseudoregulär, schwach doppelbrechend und besitzt keinen Pleochromismus. Einige der Verbb., so die

des Na mit $9 H_2O$ und die des Li mit $17 H_2O$, erscheinen rot, weil sie nach der Basis plattig sind, nicht, wie Hartley annahm, weil sie mehr Cr enthalten. *Bsch.*

G. Denigès. Über die freiwillige Bildung von kristallisiertem Manganoxalat bei der Oxydation von Citronensäure mit Permanganat[1]). — Vf. zeigt, daß unter den sekundären Oxydationsprodd., die sich bei Einw. von $KMnO_4$ auf *Citronensäure* bilden, sich Oxalsäure findet, die als kristallinisches *Manganoxalat* zur Abscheidung gelangt, wenn man $KMnO_4$-Lsg. (90 g in 3 l) auf eine Citronensäurelsg. (300 g in 600 g W.) mehrere Tage einwirken läßt und dafür sorgt, daß 40° nicht überschritten werden. *Tr.*

G. Ortoleva. Einwirkung des Jods auf Malonsäure in Pyridinlösung[2]). — Vf. erhielt beim Eintragen von gepulvertem Jod (1 Mol.) in eine Lsg. von Malonsäure (1 Mol.) in Pyridin statt der erwarteten Jodmalonsäure ein ***basisches Jodhydrat des Pyridinbetaïns***, $C_5H_5NJ{-}CH_2{-}COOH \,.\, C_5H_5\overset{\frown O \frown}{N CH_2{-}CO}$. Er erklärt die Bildung desselben durch Bildung von Jodessigsäure aus der zuerst entstandenen Jodmalonsäure und Einw. derselben auf Pyridin analog der von Kröger[3]) beschriebenen Bildung des basischen Chlorhydrats des Pyridinbetaïns durch Einw. von Chloressigsäure auf Pyridin. Das Rohprod. der Rk. ist eine gelbbraune, kristallinische Masse, welche sich beim Aufnehmen in Essigester (worin sie unl. ist) und Waschen mit A. in ein gelbes Pulver verwandelt. Durch Umkristallisieren aus A. erhält man lange, dicke, gelbe Nadeln, die sich bei 175 bis 180° stark schwärzen und bei 250 bis 252° schmelzen. Die Verb. ist unl. in Ä., mäßig l. in warmem A., sll. in kaltem W. Die Lsg. reagiert sauer. In Na_2CO_3 löst es sich unter Aufbrausen, jedoch ohne Freiwerden von Pyridin, selbst beim Eindampfen zur Trockne, wobei ein Gemenge von NaJ und Pyridinbetaïn zurückbleibt. Beim Eindampfen mit NaOH wird Pyridin frei. Mit Ag- und Pb-Salzen fallen die entsprechenden Jodüre aus, mit feuchtem Ag_2O wird Pyridinbetaïn mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Wie das Chlorhydrat gibt auch die neue Verb. in wäss. Lsg. mit Natriumamalgan eine schöne blaue Färbung, ebenso bei der Reduktion mit Zinkstaub + HCl und darauffolgender Neutralisation mit KOH. Ein neutrales Jodhydrat des Pyridinbetaïns konnte nicht erhalten werden. *S.*

G. Wenzel. Über die Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen[4]). — Während aus ***Natriummalonester*** und Jod in äth. Lsg. Acetylentetracarbonsäureester entsteht, wird durch Br in Schwefelkohlenstofflsg. Bromschwefel neben einer neuen *Verb.* $C_{16}H_{22}S_3O_8$, Smp. 139°, erhalten, die erst näher studiert werden soll. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Natriumcyanessigester und Br gemacht, die eine *Verb.* $C_{12}H_{12}N_2S_3O_4$, Smp. 225°, ergaben. *Bl.*

L. Bouveault. Über das Äthyloxalsäureanhydrid[5]). — Die Behauptung von Rousset[6]), daß gemischte Säureanhydride nicht existieren,

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **11**, 102—104. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 214—218. — [3]) J. pr. Chem. [2] **43**, 291; **44**, 130; JB. f. 1891, S. 1611 u. 1617. — [4]) Ber. **33**, 2041—2043. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 509—511. — [6]) Daselbst **13**, 330; JB. f. 1895, S. 1040.

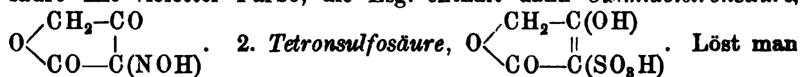
ist durch Béhal[1]) widerlegt, welcher zeigte, daß die von Rousset durch Dest. erzielte Zerlegung der vermeintlichen gemischten Anhydride erst während der Dest. durch die sehr allmählich verlaufende Spaltung des gemischten Anhydrids in ein Gemenge der beiden Anhydride zustande komme. Vf. zeigt an dem Beispiel des Äthyloxalsäureanhydrids, daß man diese Spaltung zur Darst. sonst schwer zugänglicher Säureanhydride benutzen kann. Äthyloxalsäurechlorid wirkt auf fein gepulvertes Natriumacetat ziemlich heftig ein nach der Gleichung $C_2H_5O.CO{-}COCl + NaO{-}COCH_3 = C_2H_5O{-}CO{-}CO{-}O{-}COCH_3 + NaCl$. Man vollendet die Rk. auf dem Wasserbade, zieht mit Ä. aus, verdampft den Ä. und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Man erhält so ohne Schwierigkeit neben Essigsäureanhydrid das *Äthyloxalsäureanhydrid*, eine geruchlose, glycerinähnliche, sehr hygroskopische Fl. vom Sdp.$_{100}$ 135°: $2\,C_2H_5O{-}CO{-}CO{-}OCOCH_3 = (C_2H_5O{-}CO{-}CO)_2O + (CH_3{-}CO)_2O$. *S.*

Ludwig Wolff. Über Substitutionsprodukte der Tetronsäure[2]). — Theoretische, im Auszug nicht wiederzugebende Erörterungen über die Konstitution der in den folgenden Artikeln und weiter unten beschriebenen *Substitutionsprodd. der Tetronsäure.* S.

L. Wolff und E. Fertig. Jodtetronsäure und Sulfotetronsäure[3]). — 1. *Jodtetronsäure*, $O\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}C(OH)\\ \quad\ \ \| \\ CO{-}{-}CJ\end{matrix}\right.$. Jod wirkt auf eine wäss. Lsg. von Tetronsäure substituierend bis zu einem durch die Gleichung $C_4H_4O_3 + 2J \rightleftarrows C_4H_3JO_3 + HJ$ darstellbaren Gleichgewicht. Die Rk. eignet sich in näher beschriebener Weise zur Demonstration einer umkehrbaren Rk. und des Gesetzes der Massenwirkung. Zur Darst. verwendet man neben Jod Jodsäure: $5\,C_4H_4O_3 + 4J + HJO_3 = 5\,C_4H_3JO_3 + 3\,H_2O$. Man wäscht die abgeschiedene, auf Ton getrocknete Säure mit Chlf. und kristallisiert aus heißem W. um. Weiße Nädelchen, die sich am Lichte färben, schwer l. in Ä., Chlf., CS_2, etwas leichter in W. und A. Sie färbt sich oberhalb 140° und schm., rasch erhitzt, bei 178 bis 180° unter Gasentw. Die Jodtetronsäure ist eine starke Säure, mit $FeCl_3$ violettrote Rk. Das *Silbersalz*, $C_4H_2JO_3Ag$, ist ein weißer Niederschlag, der aus sd. W. unzersetzt in lichtempfindlichen Nädelchen kristallisiert. Auf angesäuerte Lsg. von KJ reagiert sie glatt nach der Gleichung $C_4H_3JO_3 + HJ = C_4H_4O_3 + 2J$. Ebenso verhält sich Bromtetronsäure[4]). Chlor, in eine Suspension von Jodtetronsäure in Chlf. eingeleitet, scheidet eine gelbe Substanz (JCl_3?) ab; das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten *Dichlortetronsäure*, $O\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CO\\ \quad\ \ | \\ CO{-}CCl_2\end{matrix}\right.$, als kristallinische, zerfließliche Masse. Sie kristallisiert aus warmem Ligroin in Nädelchen; Smp. 55 bis 57°, ll. in A., Ä., Chlf., weniger in kaltem Ligroin. Mit NH_3 liefert sie *Dichloracetamid* (Smp. 97 bis 98°). Auf in Chlf. suspendierte Bromtetronsäure wirkt Chlor unter Bildung von *Chlorbromtetronsäure*, $O\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CO\\ \quad\ \ | \\ CO{-}CClBr\end{matrix}\right.$, kristallisiert aus Ätherligroin in

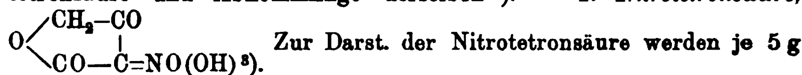
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 78; dieser JB., S. 624. — [2]) Ann. Chem. 312, 119—132. — [3]) Daselbst, S. 164—170. — [4]) Daselbst 291, 242; JB. f. 1897, S. 1235.

farblosen Nädelchen vom Smp. 73 bis 74°, ll. in W., Ä., Bzl., Chlf. Natriumamalgam verwandelt sie in Tetronsäure, NH_3 in *Chlorbromacetamid* (Smp. 125 bis 126°[1]). In $NaNO_3$-Lsg. löst sich Jodtetronsäure mit violetter Farbe, die Lsg. enthält dann *Oximidotetronsäure*,



$O\langle\begin{matrix}CH_2-CO \\ CO-C(NOH)\end{matrix}$. 2. *Tetronsulfosäure*, $O\langle\begin{matrix}CH_2-C(OH) \\ CO-C(SO_3H)\end{matrix}$. Löst man Tetronsäure in 3 Tln. rauchender H_2SO_4 (D. = 1,927) langsam auf, erwärmt einige Minuten gelinde und neutralisiert nach 3 Stdn. die Lsg. in der Wärme mit Bleicarbonat, so kristallisiert beim Erkalten *tetronsulfosaures Blei*, $C_4H_2O_3 . SO_3Pb + 2 H_2O$, in langen Nadeln, ll. in heißem W.; die Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ kirschrot. Das *Baryumsalz*, $C_4H_2O_3 . SO_3Ba + 4 H_2O$, bildet feine Nadeln, ziemlich ll. in kaltem W. Freie *Tetronsulfosäure* kristallisiert aus A.-Ä. in flachen Nadeln, die gegen 83° schm., ll. in W. und A., schwer in Ä., Bzl. Die wäss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief rot gefärbt. S.

L. Wolff und A. Lüttinghaus. Nitrotetronsäure, Amidotetronsäure und Abkömmlinge derselben[2]). — 1. *Nitrotetronsäure*,



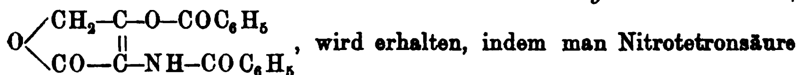
$O\langle\begin{matrix}CH_2-CO \\ CO-C{=}NO(OH)\end{matrix}$[3]). Zur Darst. der Nitrotetronsäure werden je 5 g fein gepulverte Tetronsäure in 20 g absolute, auf —5° abgekühlte HNO_3 allmählich eingetragen; man läßt die Lsg. noch einige Zeit in der Kälte stehen, verdunstet sie möglichst schnell im Vakuum über Kalk und extrahiert den gelblichen, kristallinischen Rückstand mit kleinen Mengen Ä. zur Entfernung von Oxalsäure. Statt Tetronsäure ist auch Propylidenbistetronsäure verwendbar, die aus selbst sehr verd. Tetronsäurelsgg. durch Aceton quantitativ ausfällt und sich in 5 Tln. rauchender HNO_3 in heftiger Rk. zu Nitrotetronsäure löst. Ferner gibt Oximidotetronsäure[4]) bei der Oxydation mit HNO_3 oder CrO_3 in Eisessig Nitrotetronsäure. Diese kristallisiert aus heißer wäss. Lsg. beim Abkühlen auf 0° in spitzen, glänzenden Prismen mit $2 H_2O$, die über H_2SO_4 entweichen, aus Aceton + Chlf. in großen monoklinen Prismen. Ihre Kristallform, sowie die des Ba-, Sr- und Ca-Salzes ist von A. Eppler gemessen[5]). Sie schm. bei 184° unter Gasentw., ist sll. in W. und A., schwer in Ä., Bzl., Chlf. Ihre Lsg., sowie die ihrer Salze gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung und unterscheidet sich dadurch von den Isonitroverbb. von Hantzsch und Hollemann. Durch Alkalien wird sie vollständig zers., gegen kochendes W. ist sie etwas beständiger. Die Nitrotetronsäure ist eine sehr starke Säure, rötet Tropäolinpapier und zers. Bicarbonate; ihre konz. wäss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ und anderen Salzen direkt Niederschläge der betreffenden Salze. *Baryumsalz*, $(C_4H_2NO_5)_2Ba + 4 H_2O$. Kristallisiert aus heißem W. in schief abgeschnittenen Säulen des triklinen Systems. Das *Sr*- und *Ca-Salz* bilden

---

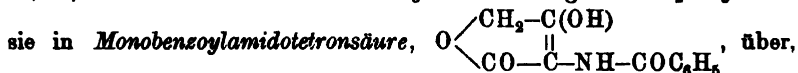
[1]) Vgl. Cech und Steiner, Ber. 8, 1174; JB. f. 1875, S. 509. Beim Aufbewahren verwandelt sich Chlorbromtetronsäure in eine neutrale Substanz, die aus A. in atlasglänzenden Blättchen kristallisiert und sich bei 124° zers. — [2]) Ann. Chem. 312, 133—155. — [3]) Betreffs der Begründung dieser und der im folgenden gebrauchten Formeln vgl. L. Wolff, Ann. Chem. 312, 119. — [4]) L. Wolff, Ann. Chem. 291, 244; JB. f. 1897, S. 1238. — [5]) Zeitschr. Krist. 30, 143 u. 145.

monokline Tafeln, in kaltem W. leichter l. als das Ba-Salz. *Silbersalz*, $C_4H_2NO_5Ag + H_2O$, kristallisiert aus sd. W. in traubigen Nadelaggregaten. Bleibt im Vakuum wasserhaltig. *Hydroxylaminsalz*, $C_4H_3NO_5 . NH_2OH$. Perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 194 bis 195° unter Gasentw., ll. in W., weniger in A. *Methylester*, $C_4H_2NO_5 . CH_3$, kann nicht aus der Säure mit alkoh. HCl gewonnen werden, auch die Zerz. des Ag-Salzes mit CH_3J gab nur geringe Ausbeute, da sich die Säure zurückbildet. Der Ester ist sehr schwer l. in Ä., Chlf., W., ziemlich l. in heißem A. oder W. und kristallisiert daraus in gelblichen, sechsseitigen Täfelchen vom Smp. 143 bis 144° (unter Gasentw.). Sodalsg. löst ihn langsam mit roter Farbe. Durch heiße, verd. HCl wird er verseift. *Phenylhydrazinsalz*, $C_4H_3NO_5 . C_6H_8N_2$, kristallisiert aus einer Mischung der konz. wäss. Lsg. der Säure mit HCl-Phenylhydrazin in Nadeln, die sich bei 170° zers. Ll. in w. W. Durch HCl oder Soda wird es gespalten. Heißes W. verwandelt es in das *Phenylhydrazon der Nitrotetronsäure*, $O\left\langle\begin{matrix} CH_2-C{=}N-NHC_6H_5 \\ | \\ CO-C{=}NOOH \end{matrix}\right.$, das aus sd. Eisessig in kleinen gelbbraunen Prismen kristallisiert. In den gewöhnlichen Solventien schwer l. Zers. sich bei 184 bis 186°. *Oxim der Nitrotetronsäure*, $O\left\langle\begin{matrix} CH_2-C{=}NOH \\ | \\ CO-C{=}NO(OH) \end{matrix}\right.$. Gleiche Tle. Nitrotetronsäure und HCl-Hydroxylamin werden mit 6 Tln. W. 1 bis 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Oxim kristallisiert beim Erkalten in glänzenden Tafeln mit 1 H_2O, bisweilen in Nädelchen, die später in Tafeln übergehen. Schwer l. in W., Ä., Bzl., Chlf., ziemlich l. in heißem W., noch leichter in heißem A., aus dem es in Prismen kristallisiert, die sich gegen 147° zers. Die wäss. Lsg. ist grünlich gelb und wird durch HCl entfärbt; durch $FeCl_3$ wird sie tief braunrot. Mit Carbonaten gibt es hellgelbe, saure Salze, mit Alkalien und Erdalkalien tiefgelbe, neutrale. Das *Silbersalz*, $C_4H_3N_2O_5Ag$, fällt als gelbe Gallerte aus, die sich beim Stehen in feine, gelbe, auch in sd. W. schwer l. Nadeln verwandelt. Verpufft beim Erhitzen und gibt mit NH_3 ein orangerotes, neutrales Salz. Das *saure Ba-Salz* bildet hellgelbe Warzen. Die sauren Alkalisalze sind ziemlich schwer l. und verpuffen beim Erhitzen. Das *Oxim des Nitrotetronsäuremethylesters*, $C_4H_3N_2O_5 . CH_3$, wird erhalten, indem man den Nitrotetronsäureester in heißer Lsg. von HCl-Hydroxylamin löst. Beim Erkalten seiner Lsg. in heißem Methylalkohol kristallisiert es in sechsseitigen, hellgelben Täfelchen, die sich bei 154 bis 155° bräunen. Ziemlich schwer l. in A., Ä., W., l. in heißem Methylalkohol. In Sodalsg. mit gelber Farbe l., durch HCl wieder ausfallend. Gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. Durch sd., verd. HCl wird es verseift. — 2. *α-Amidotetronsäure*, $O\left\langle\begin{matrix} CH_2-C(OH) \\ \| \\ CO-C(NH_2) \end{matrix}\right.$, wird aus der Nitrosäure entweder mit Natriumamalgam oder in saurer Lsg. mittels Zn oder Sn gewonnen. Bei der Red. mit Zn und Eisessig wird nach beendigter Rk. das Zn mit H_2S gefällt; das Filtrat, im Vakuum verdunstet, hinterläßt eine graue Masse, die auf Ton mit A. gewaschen und in möglichst wenig heißem W. gelöst wird. Man kühlt dann auf 0° ab und setzt absoluten A. zu, worauf die Amidosäure in farblosen, breiten

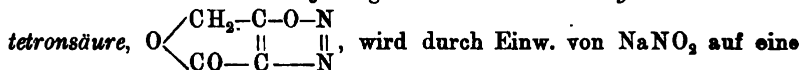
Nadeln kristallisiert. Sehr ll. in W., sehr schwer in A., Ä., Chlf. Sie zers. Carbonate und gibt mit $FeCl_3$ eine schöne, hellrote Färbung, mit Kupferacetat eine olivengrüne, später rote Färbung. Sie red. Ag-, Cu- und Fe-Salze. Die sehr charakteristische *Dibenzoylamidotetronsäure*,



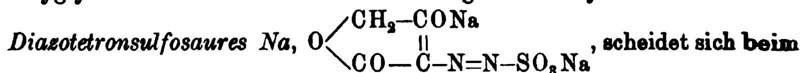
, wird erhalten, indem man Nitrotetronsäure mit Na-Amalgam red. und die alkalische Lsg. mit überschüssigem Benzoylchlorid schüttelt, wobei sie sich abscheidet. Aus sd. A. oder Bzl. feine Nadeln vom Smp. 164°, ll. in Chlf. und heißem Bzl., schwer in A., Ä., W. Gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. Warme Lsg. von Na_2CO_3 führt sie in *Monobenzoylamidotetronsäure*,



, über, aus viel sd. A. in Nadeln, aus heißem Bzl. in vierseitigen Prismen kristallisierend vom Smp. 178°. Schwerer l. als die Dibenzoylverb. Sie ist eine starke, sehr beständige Säure, gibt mit $FeCl_3$ eine violettrote Rk., red. Ag- und Fehlingsche Lsg. Beim Kochen mit Anilin liefert sie das *Anilid*, $C_4H_3NO_2<^{COC_6H_5}_{NHC_6H_5}$, farblose Prismen aus sd. A., Smp. 191 bis 192°. Nur in $CHCl_3$ einigermaßen l. — 3. *Anhydrid der Diazotetronsäure*,



, wird durch Einw. von $NaNO_2$ auf eine HCl-Lsg. von Amidotetronsäure bei —5° erhalten. Kristallisiert aus Chlf. + P.Ä. in vierseitigen, glänzenden Tafeln vom Smp. 93°, aus heißem Bzl. in verwitternden Prismen (mit Kristallbenzol?). Ll. in Chlf., sd. Bzl. und W., ziemlich schwer in A. und Ä. Die wäss. Lsg. (in 15 Tln. W. bei Zimmertemperatur) reagiert neutral, gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. Das Anhydrid ist in wäss. oder saurer Lsg. sehr beständig gegen J, NH_2OH, SO_2, Oxydationsmittel und wird durch Sn + HCl in NH_3 und Amidotetronsäure zers.; in Alkalien, Natriumacetat, KCN löst es sich mit roter Farbe und zers. sich beim Kochen unter N-Entw. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser tritt Zerfall in N und Glycolsäure ein. In der Kälte entsteht mit 1 Äq. Barytwasser eine gelbe, alkalische Lsg., die unter Rötung neutral wird; wird sie mit 1 Äq. H_2SO_4 zers., so zerfällt die frei werdende Säure in Stickstoff und *Glycoglycolsäure*, $C_4H_6O_5$, die beim Eindunsten im Vakuum zurückbleibt. Aus Ä. kristallisiert letztere in farblosen Prismen oder sechsseitigen Tafeln vom Smp. 99 bis 100°. Sie ist ll. in W. und A., schwer in Ä., Chlf., Bzl. und geht erst gegen 200° unter Gasentw. wahrscheinlich in ein Polyglycolid über. Heißes W. führt sie glatt in Glycolsäure über. — *Diazotetronsulfosaures Na*,



, scheidet sich beim Erkalten einer Mischung heißer konz. wäss. Lsg. gleicher Moll. von Diazotetronsäureanhydrid und Natriumsulfit oder -bisulfit in feinen, hellgelben Nadeln aus, die $3H_2O$ enthalten; im Filtrat bilden sich auf Zusatz von KCl und etwas HCl hellgelbe Blättchen des viel schwerer l. *sauren Kaliumsalzes*, $C_4H_3O_3N_2.SO_3K$. Die (neutrale) wäss. Lsg. des ersteren red. in der Wärme Fehlingsche Lsg., amoniakalische Ag-Lsg.

$HgCl_2$ (zu HgCl). Jod führt dasselbe beim Erwärmen in Diazotetronsäureanhydrid zurück, Brom spaltet dagegen schon bei 0° allen Stickstoff ab und liefert *Dibromtetronsäure*[1]). Reduktion zu hydrazinsulfosaurem Salz gelang bisher nicht. Die freie Diazotetronsulfosäure läßt sich nicht isolieren, sie zerfällt sogleich in Schwefelsäure und *Dihydrodiazotetronsäureanhydrid*, $O\left<\begin{matrix} CH_2-C-O-NH \\ \qquad\quad \| \quad\ \ \| \\ CO-C\text{---}NH \end{matrix}\right.$. Zur Darst. dieser Verb. wird obiges Na-Salz fein zerrieben, allmählich in 2 Tle. konz. HCl eingetragen und nach 2 bis 3 Stdn. durch 2,5 Tle. Eiswasser abgeschieden. Sie kristallisiert aus heißem W. oder A. in schwach gelblichen Blättchen, die sich bei 180 bis 190° zers., sehr wl. in kaltem W. (in 30 Tln. sd.) und Chlf., schwer in A. und Ä., ll. in konz. HCl, daraus durch W. fallend. Die wäss. Lsg. reagiert neutral und gibt mit $FeCl_3$ keine Rk.; setzt man aber eine Spur eines Carbonats zu, so tritt vorübergehend intensiv blauviolette Färbung auf. Alkalien zers. die Verb. unter Orangefärbung und Stickstoffentw. (Tetronsäurebildung nachgewiesen). Sie wird schon an der Luft zu Diazotetronsäureanhydrid oxydiert, ebenso durch Jod oder $HgCl_2$, während Br Zersetzung unter Gasentw. bewirkt. Mit HCl-Hydroxylamin setzt sie sich nur langsam um unter Bildung eines *Oxims* $C_4H_5N_3O_3\left(= O\left<\begin{matrix} CH_2-C-N(OH)-NH \\ \quad\ \| \qquad\qquad\quad \| \ ? \\ CO-C\text{------}NH \end{matrix}\right.\right)$. Zur Darst. erhitzt man 3 Tle. Dihydrür mit 4 Tln. HCl-Hydroxylamin und 100 Tln. W. nebst einigen Tropfen HCl $1^1/_2$ bis 2 Stdn. auf dem Wasserbad und kristallisiert das ausgeschiedene Oxim aus viel kochendem W. Haarförmige Nadeln, sehr schwer l. in W., A., Ä., Eisessig, fast unl. in Chlf., Bzl. Es ist eine schwache Säure und wird aus seinen alkalischen Lsgg. durch Säuren unverändert gefällt. Es red. schon in der Kälte $HgCl_2$ zu HgCl unter lebhafter N-Entw. Mit HgO in essigsaurer Lsg. verläuft der Prozeß wesentlich unter Bildung von *β-Oximidobutyrolacton*, $C_4H_5NO_3 = O\left<\begin{matrix} CH_2-C=NOH \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}\right.$ ($C_4H_5N_3O_3 = C_4H_5NO_3 + N_2$), das sich als Hg-Doppelsalz ausscheidet und durch H_2S daraus gewonnen wird. Es kristallisiert aus heißem A. in farblosen, vierseitigen Blättchen oder dicken Tafeln, die sich bei 146° zers., ll. in W., schwerer in A. und Ä. Durch verd. HCl wird es in Hydroxylamin und Tetronsäure gespalten, kann daraus aber nicht regeneriert werden. $HCl + NaNO_2$ zur wäss. Lsg. gefügt, scheiden bald weiße Prismen des *Dioximidobutyrolactons* (Smp. 177°) ab[2]). S.

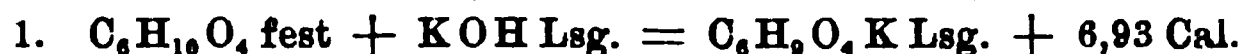
P. A. Meerburg. Über einige Derivate der Pyroweinsäure und Glutarsäure. Berichtigung[3]). — Vf. hat in seiner gleich betitelten Abhandlung[4]) angegeben, daß nach Henry der Smp. des *Pyroweinsäuremethylamids* bei 113 bis 115° liege. Wie Henry dem Vf. mitteilt, bezieht sich dieser Smp. nicht, wie in Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., I, 1385, angegeben ist, auf Pyroweinsäure-, sondern auf *Glutarsäuremethylamid*, ebenso ist 175° nicht der Smp. des *Pyroweinsäureamids*

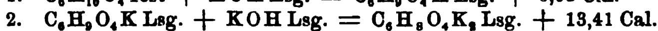
---

[1]) JB. f. 1897, S. 1236. — [2]) Daselbst, S. 1237. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 17—18. — [4]) Daselbst **18**, 367; JB. f. 1899, S. 1819, Anm. 3.

(dieser liegt bei 225°), sondern des *Glutarsäureamids.* Mit den Derivaten der Pyroweinsäure habe sich Henry nie beschäftigt [1]). S.

G. Massol. Thermische Untersuchung der normalen Adipinsäure [2]). — Zur Vervollständigung seiner Arbeit über die Neutralisationswärme der zweibasischen fetten Säuren [3]) hat Vf. die *Neutralisationswärme der synthetischen Adipinsäure* (Smp. 146,5°) mit nachstehendem Erfolg bestimmt. (Die Löslichkeit der Säure in W. ist zu gering — 1 Proz. bei 15° — um ihre Lösungswärme zu bestimmen):


1. $C_6H_{10}O_4$ fest + KOH Lsg. = $C_6H_9O_4K$ Lsg. + 6,93 Cal.


2. $C_6H_9O_4K$ Lsg. + KOH Lsg. = $C_6H_8O_4K_2$ Lsg. + 13,41 Cal.

Hieraus ergibt sich durch Addition die totale Neutralisationswärme zu 20,34 Cal. Das neutrale Salz entwickelt 2,67 Cal. beim Lösen von 1 Mol. (222 g) in 81 W. Dies führt zu der Gleichung:


$C_6H_{10}O_4$ fest + 2 KOH fest = $C_6H_8O_4K_2$ fest + 2 H_2O fest + 45,45 Cal. S.

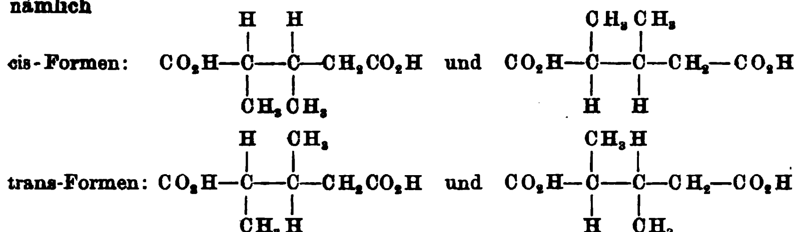
Vincenzo Paolini. Spaltung der Trimethylbernsteinsäure in ihre optischen Antipoden [4]). — Von den zu dieser Spaltung versuchten Alkaloiden Chinin, Cinchonin, Morphin eignet sich Chinin am besten. Aus der wäss.-alkoh. Lsg. des Chininsalzes kristallisiert zuerst das *d-trimethylbernsteinsaure Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_7H_{12}O_4$, in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 198°. Die durch Zerlegung dieses Salzes mit Natron gewonnene *d-Trimethylbernsteinsäure* schm., aus W. kristallisiert, bei 140° und zeigt in 5 %iger, wäss. Lsg. $[\alpha]_D = +4{,}83°$. Aus der Mutterlauge des Chininsalzes wurde auf dieselbe Art *l-Trimethylbernsteinsäure* isoliert, die aus W. gut kristallisiert, ebenfalls bei 140° schm. und in 4,79 %iger Lsg. $[\alpha]_D = -1{,}31°$ besitzt. Beide Säuren zum Zwecke der Anhydrisierung mit Acetylchlorid und dann mit Anilin behandelt, geben neben anderen stickstoffreicheren Prodd. kleine Mengen des *Anils* $C_{13}H_{15}NO_2$ an Stelle der erwarteten Anilsäuren. Das *Anil der d-Trimethylbernsteinsäure* kristallisiert aus verd. A. in sehr zarten, weichen Nädelchen vom Smp. 130 bis 130,5°, das *Anil der l-Trimethylbernsteinsäure* schm. gegen 140°. Die Drehung konnte nur qualitativ bestimmt werden und erwies sich bei beiden Anilen als *entgegengesetzt* der Drehung der zugehörigen Säuren. S.

E. E. Blaise. Über die $\alpha\beta$-Dimethylglutolactonsäuren [5]). — $\alpha\beta$-Dimethylglutarsäuren sind zuerst von Montemartini [6]) beschrieben, aber sein Ausgangsmaterial, die *β-Methyllävulinsäure*, $CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_2-CO_2H$, kann nach ihrer Darst. nicht rein gewesen sein. Um sie rein zu erhalten, wird durch Behandlung von Natriummethylacetessigester mit Bromessigester zunächst *Methylacetbernsteinsäureester* dargestellt (Ausbeute 44 %; $Sdp._{35}$ 166°, $Sdp._{20}$ 154°) und 4 Stdn. mit 2 Tln. konz. HCl und 2 Tln. W. gekocht. Die so erhaltene *β-Methyl-*

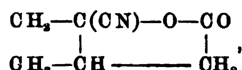
---

[1]) An diesem Irrtum, der übrigens in Beilstein, Ergänzungsband I, S. 773 berichtigt ist, trägt Henry selbst insofern schuld, als er in seiner Abhandlung (Compt. rend. 100, 943—946; JB. f. 1885, S. 1333) die betreffenden Derivate als solche der „Pyroweinsäure" bezeichnet hat, allerdings mit den richtigen Formeln der normalen Säure versehen. So sind sie auch in den JB. übergegangen. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 100—101. — [3]) Dieser JB., S. 665. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, II, 506—510. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 23, 918—922; Compt. rend. 130, 1716—1719. — [6]) Gazz. chim. ital. 26, II, 259 ff.; JB. f. 1896, S. 793.

lävulinsäure sd. bei 169 bis 175° (55 mm). Sie gibt ziemlich schwer ein *Semicarbazon* vom Smp. 197°. Da die αβ-Dimethylglutarsäure 2 asymmetrische C-Atome enthält und selbst asymmetrisch konstituiert ist, kann sie in je zwei enantiomorphen cis- und trans-Formen existieren, nämlich

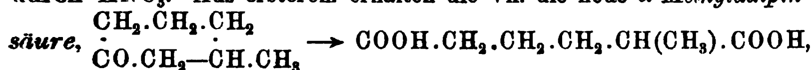


Dasselbe gilt auch für die daraus abgeleitete αβ-Dimethylglutaconsäure. Man erhält die Nitrile der racemischen cis- und trans-Dimethylglutaconsäure,



durch Behandlung von β-Methyllävulinsäure mit HCN und hieraus durch HCl die Säure selbst. *Trans-αβ-Dimethylglutaconsäure* kristallisiert aus dem flüssigen Gemisch derselben und wird durch Umkristallisieren aus Bzl. + A. oder aus Chlf. gereinigt. Smp. 142 bis 143°. Ll. in W., sehr wl. in Bzl., leichter in Chlf. Ihr *Bleisalz* kristallisiert aus sd. W. in langen Nadeln vom Smp. 212 bis 214°. Die Mutterlauge der trans-Säure enthält die cis-Säure. Durch fraktionierte Kristallisation des aus derselben dargestellten Bleisalzes aus Aceton und W. wird das 1 Mol. H_2O enthaltende *Bleisalz der cis-Säure* gewonnen, das wasserhaltig bei 140 bis 145°, wasserfrei bei 181 bis 183° schm. Die *cis-αβ-Dimethylylutaconsäure* ist flüssig. Sdp.$_{15}$ 193 bis 195°. Sie geht durch Erhitzen mit Chinolin auf 180° in die trans-Säure über. *S.*

W. Markownikoff. Über die Oxydation der cyklischen Verbindungen und die α-Methyladipinsäure [1]). — Diese vorläufige Mitteilung bringt von neuem die von dem Vf. gemeinsam mit W. Tscherdyntzeff untersuchte Oxydation des *β-Methylcyklohexanons* und des Pulegons durch HNO_3. Aus ersterem erhalten die Vff. die neue *α-Methyladipinsäure*,



von der aus sie zu den Derivaten des α-Methylpentamethylens gelangen wollen, aus dem *Pulegon* in großer Menge Oxalsäure. *α-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, Smp. 52 bis 53°. *α-Methyladipinsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_4$, Sdp.$_{40}$ 160°, Sdp.$_{760}$ 252 bis 253°. *Bl.*

Arthur William Crossley und Henry Rondel Le Sueur. Konstitutionsbestimmung der Fettsäuren [2]). — Aus *Äthylmalonsäure-Diäthylester*, Na und Isopropyljodid wurde *Äthylisopropylmalonsäure-Diäthylester*, $C_2H_5 . C(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$, dargestellt. Ausbeute bei zweimaliger Behandlung 75 Proz. Farblose, bewegliche Fl. von un-

---

[1]) Ber. 33, 1908—1910. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 83—99.

angenehmem Geruch, Sdp. 232 bis 233°. Verseifung mit alkoh. KOH liefert die freie *Äthylisopropylmalonsäure*, $C_2H_5.C(C_3H_7)(COOH)_2$, glänzende Nadeln, ll. in W., A., Aceton, Bzl., unl. in P. Ä., Smp. 131 bis 131,5°. *Ag-Salz*, weißer, dicklicher Niederschlag. Bei 10stündigem Kochen mit alkoh. KOH (6 Moll.) spaltet der Äthylisopropylmalonsäurediäthylester (s. o.) außer den beiden Äthylgruppen auch CO_2 ab und gibt *Äthylisopropylessigsäure*, $C_2H_5.CH(C_3H_7).COOH$, farblose, ölige Fl. von durchdringendem Geruch, Sdp. 202 bis 203°. *Ag-Salz*, weißer, käsiger Niederschlag. Als Nebenprod. entsteht infolge einer sekundären Rk. stets der *Äthylester* der obigen Säure, Sdp. 164 bis 165°, welcher erst bei nochmaliger getrennter Behandlung mit alkoh. KOH in die freie Säure übergeht. Auch aus *α-Cyanessigsäure-Äthylester* läßt sich Äthylisopropylessigsäure darstellen. *α-Cyanäthylisopropylessigsäure-Äthylester*, $C_2H_5.C(C_3H_7)(CN).COOC_2H_5$, farblose, pfefferminzartig riechende Fl., $Sdp._{756}$ 226 bis 227°. Die Verseifung zur *Äthylisopropylessigsäure* geschieht am besten durch 30stündiges Kochen mit 55%iger H_2SO_4. Wird das Kochen nur 15 Stdn. fortgesetzt, so entsteht eine Fl. vom Sdp. 160 bis 170°, wahrscheinlich das *Nitril* der obigen Säure, und *Äthylisopropylacetamid*, $C_7H_{15}ON$, weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 133,5 bis 134°. Beim Erhitzen des Cyanesters mit konz. HCl wurde eine geringe Menge eines dem obigen Amid ähnlichen, aber bei 122 bis 122,5° schm. *Körpers* erhalten, dessen Zus. noch nicht sicher festgestellt ist. Von Derivaten der Äthylisopropylessigsäure wurden die folgenden dargestellt: *Äthylester*, $C_9H_{18}O_2$, farblose, charakteristisch riechende Fl., $Sdp._{765}$ 164 bis 165°. *Amid*, $C_7H_{15}ON$, weiße, seidige Nadeln, Smp. 134 bis 134,5°. *Anilid*, $C_{13}H_{19}ON$, Nädelchen, Smp. 114 bis 115°. *p-Toluidid*, $C_{14}H_{21}ON$, federförmige Nadeln, Smp. 122,5 bis 123°. — Die Bromierung des Äthylisopropylessigsäure-Äthylesters (s. o.) mit Br und amorphem P ergab in guter Ausbeute *α-Bromäthylisopropylessigsäure-Äthylester*, $C_2H_5.CBr(C_3H_7).COOC_2H_5$, farblose, leicht bewegliche Fl., $Sdp._{59}$ 135 bis 136°. Bei der Behandlung mit Diäthylanilin [1]) spaltet dieser Ester HBr in verschiedener Weise ab, es entsteht einerseits *ββ-Dimethyl-α-äthylacrylsäureester*, $(CH_3)_2C:C(COOC_2H_5).CH_2.CH_3$, andererseits, in geringerer Menge, *β-Methyl-α-isopropylacrylsäureester*, $(CH_3)_2CH.C(COOC_2H_5):CH.CH_3$. Dies geht daraus hervor, daß das aus dem Estergemisch (Sdp. 175 bis 180°) durch Hydrolyse mit alkoh. KOH erhaltene Säuregemisch bei der Oxydation, zuerst mit $KMnO_4$, dann mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, einerseits Aceton und Propionsäure, andererseits Essigsäure und Isobuttersäure lieferte. *Fa.*

Jocelyn F. Thorpe und William J. Young. cis- und trans-*αα'ββ*-Tetramethylglutarsäure [2]). — *Äthylnatriumcyanacetat*, $CN.CH:C(ONa)(OC_2H_5)$, durch Umkristallisieren aus A. von den letzten Spuren C_2H_5ONa befreit, ist ein weißes, kristallinisches, nicht hygroskopisches Pulver. Es löst sich in W. klar und mit neutraler Rk. auf, beim Ansäuern mit HCl wird der Äthylester nicht regeneriert, beim Eindampfen der wäss. Lsg. hinterbleibt *cyanessigsaures Na*, $C_3H_2O_2NNa$, kristallinisch. Bei Einw. von J in äth. Lsg. auf Äthylnatriumcyanacetat, in Ä. suspendiert,

---

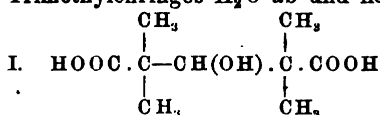
[1]) Vgl. Crossley und Le Sueur, Chem. Soc. J. 75, 166; JB. f. 1899, S. 938. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 936—942.

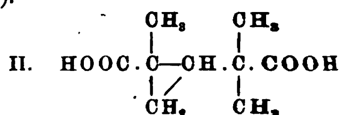
entsteht, wenn mit Eis gekühlt und das Rk.-Prod. rasch mit W. behandelt wird, ein *Jodderivat*, $C_5H_6O_2NJ$, als Öl, bei längerer Einw. des J dagegen *Dicyanbernsteinsäure-Diäthylester*, $COOC_2H_5.CH(CN).CH(CN).COOC_2H_5$, glänzende Platten, unl. in W., wl. in P. Ä., ll. in A., Smp. 120°. Bei analoger Einw. von Br entsteht kein Cyanbernsteinsäureester, sondern ein öliges, bei der Vakuumdest. sich zersetzendes und noch nicht näher untersuchtes *Bromderivat*, $C_5H_6O_2NBr$. *Äthylnatriummethylcyanacetat*, $CH_3.C(CN):C(ONa)(OC_2H_5)$, durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä., löst sich in W. mit schwach alkalischer Rk., welche vielleicht von Spuren von C_2H_5ONa herrührt. Bei Einw. von J gibt es keine Spur Cyanbernsteinsäureester, sondern ein öliges *Jodderivat*, $C_6H_8O_2NJ$. Die Kondensation von *ββ-Dimethylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriummethylcyanacetat (durch Erhitzen der alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad) liefert ein Öl, welches beim Erhitzen CO_2 abspaltet und *γ-Cyan-ββ-dimethylbuttersäure-Äthylester*, $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$, als Öl vom Sdp. 224° zurückläßt. Letzteres gibt bei der Verseifung mit 50%iger H_2SO_4 *αββ-Trimethylglutarsäure*, $COOH.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, Smp. 87°, Ausbeute nur 5 Proz. Wird die alkoh. Lsg. des oben erwähnten Kondensationsprod. mit überschüssigem Jodmethyl weiter erhitzt, so entsteht *α-Cyan-αα'ββ-tetramethylglutarsäure-Diäthylester*, $CH_3.C(COOC_2H_5)(CN).C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$, als ein Öl vom $Sdp._{30}$ 174 bis 176°, welches bei der Verseifung, zuerst mit methylalkoh. KOH, dann mit HCl unter CO_2-Entw. *αα'ββ-Tetramethylglutarimid*, $\overline{C(CH_3)_2.CH(CH_3).CO.NH.CO.CH}(CH_3)$, liefert aus W. lange, weiße Nadeln, Smp. 108°. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}NO_2Ag$, weiß, kristallinisch. Bei zweistündigem Kochen mit 50%iger H_2SO_4 gibt das Imid *cis-αα'ββ-Tetramethylglutarsäure*, $CH_3.CH(COOH).C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOH$ (geringe Mengen der trans-Säure lassen sich durch Umkristallisieren aus A. beseitigen), aus W. weiße Platten, Smp. 140°. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_4Ag_2$, weiß, amorph. Durch Kochen mit Acetylchlorid geht die Säure in ein öliges *Anhydrid*, $C_9H_{14}O_3$, über, $Sdp._{30}$ 155 bis 158°. *trans-αα'ββ-Tetramethylglutarsäure*, $COOH.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOH$, entsteht neben dem oben beschriebenen Imid bei der Verseifung des Cyantetramethylglutarsäure-Diäthylesters. Zur Trennung wird das Rk.-Prod. mit Ä. ausgezogen und die äth. Lsg. wiederholt mit verd. Na_2CO_3-Lsg. ausgeschüttelt, welche die trans-Säure aufnimmt, während das Imid in der äth. Lsg. zurückbleibt. Die trans-αα'ββ-Tetramethylglutarsäure kristallisiert aus HCl in Nadeln, Smp. 98°. Sie gibt kein Anhydrid. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_4Ag_2$, amorph. Erhitzt man das Imid (s. o.) mit HCl im Rohr 6 Stdn. auf 180°, so entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Säure. Letztere geht durch 5stündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° in die cis-Säure über. *Fa.*

J. J. Michailenko und W. P. Jaworsky. Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester (II. Abhandlung[1]). — Durch Einw. von *Zn* auf ein Gemisch von Bromisobuttersäure- und Ameisensäureester erhielt Michailenko[2]) die

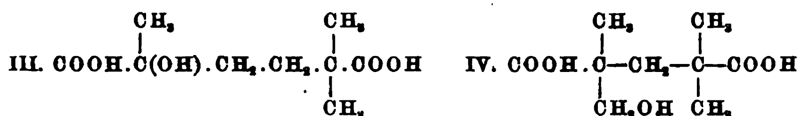
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 328—346. — [2]) Daselbst 30, 466; JB. f. 1898, S. 1098.

s-Tetramethyl-β-oxyglutarsäure, $HOOC.C(CH_3)_2.CH(OH).C(CH_3)_2COOH$. Schon damals wurden die Säure, ihre Salze und einige ihrer Rkk. untersucht. Jetzt wurde die Einw. von HJ, HBr und H_2SO_4 auf die Säure näher studiert. Beim Erwärmen der Oxyglutarsäure im zugeschmolzenen Rohr während 3 bis 4 Stdn. auf 130 bis 135° mit konz. HJ-Säure (D. = 1,96) entsteht in 25%iger Ausbeute die *s-Tetramethylglutarsäure*, $COOH.C(CH_3)_2CH_2.C(CH_3)_2COOH$, Smp. 185 bis 186°, nach dem Erstarren schm. sie wieder bei 179°, in kaltem W. schwer l., in heißem besser. Es wurden folgende Salze von ihr dargestellt: *K-Salz*, $C_9H_{14}O_4K_2 . 2H_2O$; *Ba-Salz*, $C_9H_{14}O_4Ba$ (wahrscheinlich mit 3 Moll. H_2O); *Pb-Salz*, $C_9H_{14}O_4Pb . 2H_2O$, schwer l. in W.; *Ag-Salz*, schwer l. in kaltem W., leichter in heißem; *saures K-Salz*, $C_9H_{15}O_4K$, durch Sättigen der Säure mit der Hälfte der zur Neutralisation nötigen KOH-Menge erhalten: *saures Ba-Salz*, $C_9H_{15}O_5Ba . 2H_2O$, ebenso wie das entsprechende K-Salz erhalten. Beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid wurde ihr *Anhydrid*, $\overline{CO(CH_3)_2C.CH_2.C(CH_3)_2CO}$ (Ringschluss über O), erhalten, lange, schmale Nadeln, Smp. 86 bis 87°, die beim Kochen mit H_2O die ursprüngliche Säure regenerieren. Bei der Einw. von p-Toluidin auf das Anhydrid bildet sich die *Tolylsäure*, $COOH.C(CH_3)_2CH_2.C(CH_3)_2CO.NH.C_6H_4CH_3$, Smp. 157 bis 158°. — Der größte Teil der Oxyglutarsäure (75 Proz.) gab beim Erhitzen mit HJ ein Gemisch zweier kristallisierter Säuren, welches bei 116 bis 120° schmolz. Durch mühevolle Kristallisationen gelang es endlich eine Säure, Smp. 141 bis 142°, durchsichtige Kristalle zu erhalten. Die andere Säure, deren Smp. wahrscheinlich bei 116 bis 120° liegt, ist nicht ganz rein erhalten worden. Beide *Säuren* haben die gleiche Zus. $C_9H_{14}O_4$, geben die gleichen Ba-Salze und haben sehr nahe beieinander liegende Affinitätskonstanten. Sie sind daher als isomere *Lactonsäuren* aufzufassen. Beim Erhitzen der s-Tetramethyloxyglutarsäure mit H_2SO_4 (1 konz. H_2SO_4 : 1 H_2O) oder mit konz. H_2SO_4 während 3 bis 4 Stdn. auf 135 bis 140° entstand ebenfalls ein Gemisch dieser beiden Lactonsäuren, Smp. 116 bis 120° (im zweiten Falle bei 120 bis 123°). Ebenso bildete sich dieses Gemisch, Smp. 120 bis 124°, beim Erhitzen der Oxysäure mit HBr (D. = 1,78) im zugeschmolzenen Rohr. Die Lactonsäuren bilden sich in diesem Falle in fast theoretischer Ausbeute. Durch Kochen mit H_2O werden die Lactonsäuren nicht verändert, mit Basen geben sie aber, wie die Versuche der Hydratation mit KOH, $Ba(OH)_2$ und die Analyse des *Ba-Salzes*, $C_9H_{14}O_4Ba . 3H_2O$, gezeigt haben, Salze einer zweibasischen Oxysäure $C_9H_{16}O_6$, welche aber nicht die ursprüngliche Oxysäure ist, denn beim Zers. dieser Salze mit HCl wurde immer die Lactonsäure zurückgewonnen. Die erhaltenen Lactonsäuren müssen daher γ- oder δ-Lactone sein, und bei der Einw. von *HJ*, *HBr* und *H_2SO_4* muß eine isomere Umlagerung stattgefunden haben. Vff. nehmen folgende Vorgänge bei der Rk. an. Unter dem Einfluß dieser Agenzien spaltet die Oxysäure (I) unter Bildung eines Trimethylenringes H_2O ab und liefert (II).

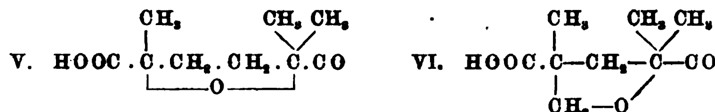




Dieses Prod. addiert wiederum H_2O nach zwei verschiedenen Richtungen und liefert die beiden δ-Oxysäuren:



Diese liefern, indem sie H_2O verlieren, die entsprechenden Lactonsäuren:



Die Schwierigkeiten aber, welche mit der Annahme der intermediären Bildung eines Trimethylenringes und der Beteiligung der CH_3-Gruppe an der H_2O-Bildung verbunden sind, veranlaßten die Vff., die Konstitution ihrer Oxysäure noch einmal festzustellen. Sie oxydierten sie daher durch Einleiten von N-Oxyden und erhielten dabei die *Dimethylmalonsäure*, $C(CH_3)_2(COOH)_2$, die noch durch ihr *Ba-Salz*, $C_5H_6O_4Ba.2H_2O$, und das *Zn-Salz*, $C_5H_6O_4Zn.3H_2O$, nachgewiesen wurde. Damit ist die Richtigkeit der für die Oxysäure angenommenen Struktur bewiesen. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob sich die Resultate dieser Arbeit auch auf andere β-Oxysäuren verallgemeinern lassen. *Lw.*

F. H. Howles, Jocelyn F. Thorpe und William Udall. β-Isopropylglutarsäure und cis- und trans-Methylisopropylglutarsäure [1]). — Die Kondensation von *β-Isopropylacrylsäure-Äthylester* (aus α-Bromisobuttersäureester und Diäthylanilin) mit Natriumcyanacetat ergab *α-Cyan-β-isopropylglutarsäure-Diäthylester*, $COOC_2H_5.CH(CN).CH(C_3H_7).CH_2.COOC_2H_5$, als Öl vom Sdp. 195° und als Nebenprod. ein Öl, welches bei der Dest. unter Gasentw. *γ-Cyan-β-isopropylbuttersäure-Äthylester*, $CN.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.COOC_2H_5$, Öl vom $Sdp._{755}$ 234°, hinterließ. Der Diäthylester wird durch Einw. von methylalkoh. KOH und nachheriges Ansäuern übergeführt in *β-Isopropylglutarimid*, $\overline{CH(C_3H_7).CH_2.CO.NH.CO.CH_2}$, aus W. glänzende Platten, Smp. 120°. *Ag-Salz*, $C_8H_{12}O_2NAg$, weiß, kristallinisch. Bei zweistündigem Erhitzen mit 50%iger H_2SO_4 auf dem Sandbad oder bei sechsstündigem Erhitzen mit HCl auf 150° im Rohr liefert das Imid *β-Isopropylglutarsäure*, $COOH.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.COOH$, Nadeln vom Smp. 100°, welche beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das flüssige *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, $Sdp._{30}$ 171°, übergehen. *Anilid*, $C_{14}H_{19}O_3N$, farblose Platten, Smp. 121°. Die Methylierung des oben erwähnten Kondensationsprod. ergab *α-Cyan-α-methyl-β-isopropylglutarsäure-Diäthylester*, $COOC_2H_5.C(CN)(CH_3).CH(C_3H_7).CH_2.COOC_2H_5$, Öl, $Sdp._{19}$ 180 bis 183°. Die Verseifung mit methylalkoh. KOH liefert zunächst das *K-Salz*, $C_{10}H_{12}O_4NK_2$, gelbliches, kristallinisches Pulver, sll. in W., dieses beim Ansäuern und Ausäthern die freie *Säure* und letztere beim Kochen mit HCl und wiederholtem Ausäthern neben der trans-Säure (s. u.) *α-Methyl-β-isopropyl-*

[1]) Chem. Soc. J. 77, 942—950; vgl. diesen JB., S. 678.

glutarimid, $CH(C_3H_7).CH_2.CO.NH.CO.CH(CH_3)$, welche in bekannter Weise getrennt werden. Das Imid kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln, Smp. 114 bis 115°. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_2NAg$, weißes, kristallinisches Pulver. Die Hydrolyse des Imids mit 50%iger H_2SO_4 führt zur *cis-α-Methyl-β-isopropylglutarsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH(C_3H_7).CH_2.COOH$, aus W. glänzende Platten, Smp. 137°. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_4Ag_2$, weiß, amorph. Das *Anyhdrid*, $C_9H_{14}O_3$ ist fest; Platten vom Smp. 44°. *trans-α-Methyl-β-isopropylglutarsäure* (s. o.), $COOH.CH(CH_3).CH(C_3H_7).CH_2.COOH$, Smp. 101°, geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° quantitativ in die cis-Säure vom Smp. 137° über. — Kondensation von *α-Methylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriumcyanacetat. *γ-Cyan-α-methylbuttersäure-Äthylester*, $CN.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$, bewegliche Fl., Sdp. 210°. *α-Methylglutarsäure*[1]), $COOH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$, Smp. 76°. — Kondensation von *β-Methylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriumcyanacetat. *γ-Cyan-β-methylbuttersäure-Äthylester*, $CN.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOC_2H_5$, bewegliche Fl, Sdp. 205°. *β-Methylglutarsäure*[2]), $COOH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$, Smp. 86°. — Kondensation von *β-Methylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriumcyanacetat und darauffolgende Behandlung mit Jodmethyl. (Mit H. A. Neale.) *α-Cyan-αα'-dimethylglutarsäure-Diäthylester*, $COOC_2H_5.C(CN)(CH_3).CH_2CH(CH_3).COO_2H_5$, $Sdp._{30}$ 181 bis 185°. *K-Salz*, $C_7H_9O_4NK_2$. *αα'-Dimethylglutarimid*[3]), $CH_2.CH(CH_3).CO.NH.CO.CH(CH_3)$, Smp. 173°. *cis-αα'-Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$, Nadeln, Smp. 127 bis 128°. *Anhydrid*, $C_7H_{10}O_3$, Platten, Smp. 94 bis 95°. *trans-αα'-Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$, Nadeln, Smp. 141°. Gibt kein Anhydrid. *Fa.*

William A. Bone und Charles H. G. Sprankling. Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. II. Teil. s-Dipropyl-, s-Diisopropyl- und αα'-Propylisopropylbernsteinsäure[4]). — Die Darst. der obigen Säuren geschah in der Weise, daß durch Wechselwirkung von Natriumcyanessigsäure-Äthylester und α-Bromvaleriansäure- bzw. α-Bromisovaleriansäure-Äthylester der Propyl- und der Isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester in Form von Ölen gewonnen wurden. Diese Öle wurden alsdann in bekannter Weise (Einw. des Alkyljodids auf die Na-Verb.) propyliert bzw. isopropyliert. Die Verseifung geschah in zwei Stadien, zuerst durch Behandlung mit alkoh. KOH, dann durch Auflösen in 50%iger H_2SO_4 und Wasserdampfdest. Hierbei geht die cis-Säure in Form ihres flüchtigen Anhydrids über, während die trans-Säure unverändert zurückbleibt. Alle 6 Säuren sind in W. wl., in A. ll. und geben charakteristische, ebenfalls in W. wl. Ca-Salze. Die cis-Säuren sind ll. in Bzl., die trans-Säuren wl. oder unl. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid gehen alle 6 Säuren in Anhydride über, die cis-Säuren leichter als die trans-Säuren. Diese Anhydride sind sehr beständig und halten Kochen mit W. ohne wesentliche Veränderung aus. Dagegen lösen

---

[1]) Vgl. Wislicenus und Limpach, Ann. Chem. **192**, 134; JB. f. 1878, S. 720. — [2]) Vgl. Auwers, Köbner und von Meyenburg, Ber. **24**, 2888; JB. f. 1891, S. 1632. — [3]) Vgl. Auwers und Thorpe, Ann. Chem. **285**, 315; JB. f. 1895, S. 1162. — [4]) Chem. Soc. J. **77**, 654—673; I. Teil: daselbst **75**, 839; JB. f. 1899, S. 1011.

sie sich leicht in verd. NaOH unter Bildung des Na-Salzes der ursprünglichen Säure. Sie liefern charakteristische Anilide, von denen nur dasjenige der cis-$\alpha\alpha'$-Propylisopropylbernsteinsäure flüssig ist. Beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 180 bis 230° gehen die cis- und trans-Formen wechselseitig ineinander über, bis schließlich ein Gleichgewichtszustand eintritt. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° lassen sich die trans-Säuren und -Anhydride quantitativ in die cis-Anhydride überführen. — *β-Propylcyanbernsteinsäure-Diäthylester* $C_{12}H_{19}O_4N$, Sdp.$_{19-21}$ 171°, $D._4^0$ 1,0638, μ_{Na} 1,4395. *β-Isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, $C_{12}H_{19}O_4N$, Sdp.$_{19-21}$ 165 bis 167°, $D._4^0$ 1,0620, μ_{Na} 1,4413. *$\alpha\beta$-Dipropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, $C_{15}H_{25}O_4N$, Sdp.$_{19-21}$ 176 bis 178°, $D._4^0$ 1,0247, μ_{Na} 1,4440. *$\alpha\beta$-Diisopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, Sdp.$_{19-21}$ 173 bis 175°, $D._4^0$ 1,0575, μ_{Na} 1,4492. *α-Propyl-β-isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, Sdp.$_{19-21}$ 175 bis 177°, $D._4^0$ 1,0325, μ_{Na} 1,4452. *$\alpha\beta$-Dipropylcyanbernsteinsäure*, $C_{11}H_{17}O_4N$, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 192°. *trans-s-Diisopropylbernsteinsäure*[1]), $C_{10}H_{18}O_4$, Smp. 226 bis 228°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca + H_2O$. *Anhydrid*, $C_{10}H_{16}O_3$, Fl., Sdp.$_{752}$ 263 bis 265°. *Anilid*, $C_{16}H_{23}O_3N$, Smp. 201 bis 202°. *cis-s-Diisopropylbernsteinsäure*[1]), Smp. 171°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 4\,H_2O$. *Anhydrid*, farblose Fl., Sdp.$_{752}$ 250 bis 260°. *trans-s-Dipropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Smp. 182 bis 183°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2\,H_2O$. *Anhydrid*, Sdp.$_{768}$ 269 bis 274°. *Anilid*, Smp. 184 bis 185°. *cis-s-Dipropylbernsteinsäure*, Smp. 119 bis 121°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca + H_2O$. *Anhydrid*, Sdp.$_{768}$ 266 bis 270°. *Anilid*, Smp. 101 bis 102°. *trans-$\alpha\alpha'$-Propylisopropylbernsteinsäure*, Smp. 192 bis 194°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca$. *Anhydrid*, Sdp.$_{742}$ 265 bis 272°. *Anilid*, Smp. 147 bis 149°. *cis-$\alpha\alpha'$-Propylisopropylbernsteinsäure*, Smp. 151 bis 152°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2\,H_2O$. *Anhydrid*, Sdp.$_{742}$ 265 bis 275. *Anilid*, Fl., nicht zum Kristallisieren zu bringen. — Auch die *Dissoziationskonstanten* der 6 neuen und zum Vergleich auch diejenigen einiger schon bekannter Säuren wurden bestimmt und folgende Werte gefunden.

	trans	cis	Ungefähres Verhältnis
s-Dipropylbernsteinsäure	0,025	0,049	1 : 2
$\alpha\alpha'$-Propylisopropylbernsteinsäure	0,0147	0,0295	1 : 2
$\alpha\alpha'$-Methylisopropylbernsteinsäure	0,0158	0,066	1 : 4
s-Diisopropylbernsteinsäure	0,0108	0,2300	1 : 20
s-Diisopropylbernsteinsäure-Monomethylester	0,0063	0,0115	1 : 2

Fa.

William A. Bone und Charles H. G. Sprankling. Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. III. Teil. Dissoziationskonstanten[2]). — In bekannter Weise[3]) wurden weitere

[1]) Vgl. Hell und Mayer, Ber. **22**, 48; JB. f. 1890, S. 1450; Auwers, Ann. Chem. **292**, 162; JB. f. 1896, S. 774. — [2]) Chem. Soc. J. **77**, 1298—1310. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat.

-alkylsubstituierte Bernsteinsäuren dargestellt und hauptsächlich auf ihre Dissoziationskonstanten geprüft. A. s-Diisobutylbernsteinsäuren. *β-Isobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, $C_{13}H_{21}O_4N$ (aus Natriumcyanessigsäure-Äthylester und *α-Bromisobutylessigsäure-Äthylester*), $D._4^0$ 1,0455, μ_{Na} 1,4408. *αβ-Diisobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, $C_{17}H_{29}O_4N$, dickes, fast farbloses Öl, $Sdp._{20}$ 187 bis 189°, $D._4^0$ 1,0128, μ_{Na} 1,4462. *cis-s-Diisobutylbernsteinsäure*, $C_{12}H_{22}O_4$, wl. in W., Smp. 97 bis 98°. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$. *Ca-Salz*, $C_{12}H_{20}O_4Ca.3H_2O$, wl. in W. Dissoziationskonstante $K = 0,056$. *Anhydrid*, farbloses Öl, Sdp. 280 bis 286°, gibt ein flüssiges *Anilid*. *trans-s-Diisobutylbernsteinsäure*, $C_{12}H_{22}O_4$, Smp. 193 bis 195°, Dissoziationskonstante $K = 0,0225$. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$. *Anhydrid*: Öl, das ein festes *Anilid*, Smp. 134 bis 135°, liefert. Die trans-Säure wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180° quantitativ in die cis-Säure übergeführt, dagegen ist die letztere sehr beständig und wird durch Erhitzen mit HCl auf 230° gar nicht angegriffen. B. *αα'*-Methylpropylbernsteinsäuren. *β-Methyl-α-propylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, $C_{13}H_{21}O_4N$, Öl vom $Sdp._{24}$ 169 bis 171°, $D._4^0$ 1,0501, μ_{Na} 1,4428. *cis-αα'-Methylpropylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, Smp. 92 bis 93°, ll. in W., Dissoziationskonstante $K = 0,0271$. *Ag-Salz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$. *Anhydrid*, flüssig, *Anilid*, Smp. 82 bis 84°. *trans-αα'-Methylpropylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, in W. weniger l. als die cis-Säure, Smp. 158 bis 160°, $K = 0,0335$. *Ag-Salz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$. *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 166 bis 167°. Die cis-Säure wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr teilweise in die trans-Säure, letztere beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° quantitativ in die cis-Säure übergeführt. C. *αα'*-Methylisobutylbernsteinsäuren. *β-Methyl-α-isobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester*, farblose Öl, $Sdp._{35}$ 186 bis 188°, $D._4^0$ 1,0528, μ_{Na} 1,4446. *cis-αα'-Methylisobutylbernsteinsäure*, Smp. 88 bis 90°, $K = 0,0427$. *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 94 bis 96°. *trans-Säure*, Smp. 133°, $K = 0,0236$. *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 132 bis 133°. D. *cis-αα'-Methylisoamylbernsteinsäure*[1]), Smp. 93°, $K = 0,0385$. *trans-Säure*[2]), Smp. 141 bis 142°, $K = 0,0236$. E. *Trialkylierte Bernsteinsäuren*. Die Darst. war ganz analog derjenigen der Trimethylbernsteinsäure, die Ausbeute betrug etwa 80 Proz., die Verseifung geschah mit konz. HCl, wobei die Säuren als weiße, kristallinische Pulver erhalten werden. Zur Reinigung wurden sie wiederholt aus konz. HCl oder heißem Bzl. umkristallisiert. *αα-Dimethyl-α'-äthylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, Smp. 139 bis 140°, $K = 0,0566$. *Ag-Salz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$. *αα-Dimethyl-α'-propylbernsteinsäure*, $C_9H_{16}O_4$, Smp. 145°, $K = 0,060$. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 166 bis 167°. *αα-Dimethyl-α'-isopropylbernsteinsäure*, $C_9H_{16}O_4$, Smp. 141 bis 142°, $K = 0,0158$. *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. *Anhydrid*, flüssig, *Anilid*, Smp. 197 bis 199°. *αα-Dimethyl-α'-isobutylbernsteinsäure*[3]), Smp. 143 bis 144°, $K = 0,0432$. *αα-Dimethyl-α'-isoamylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$, Smp. 143 bis 144°, $K = 0,0616$ *Ag-Salz*, $C_{11}H_{18}O_4Ag_2$. Zum Schluß werden die vorstehend aufgeführten, sowie

---

[1]) Vgl. Lawrence, JB. f. 1899, S. 1017. — [2]) Chem. Soc. J. **75**, 855; JB. f. 1899, S. 1012. — [3]) Vgl. Lawrence, a. a. O.

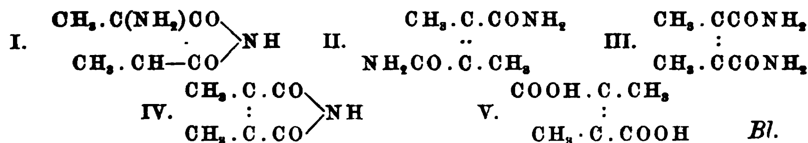
anderweitig bekannte Dissoziationskonstanten substituierter Bernsteinsäuren serienweise zusammengestellt und ihre Abhängigkeit von der Konstitution theoretisch erörtert. *Fa.*

A. C. Geitel und G. van der Want. Über das Japanwachs[1]). — Vff. wiederholen die Untersuchungen Eberhardts über den Japantalg[2]); beim Verseifen desselben beobachten sie das Auftreten von Önantholgeruch; weiter finden sie darin eine neue Säure, *Japansäure*, $C_{20}H_{40}(COOH)_2$, welche beim Erhitzen auf 200° H_2O und CO_2 verliert und in ein Keton $(C_{10}H_{20})_2CO$ übergeht. *Japansäure*, $C_{22}H_{42}O_4$, Smp. 117,7 bis 117,9°, K-, Mg-, Ba-Salz. *Keton*, $C_{21}H_{40}O$, Smp. 82 bis 83°. *Bl.*

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Julius Schmidt. Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure[3]). — Vf. glaubt die Annahme von J. Wislicenus stützen zu können, daß eine große Anzahl von Umlagerungen durch sekundäre Zers. intermediärer Additionsprodd. hervorgerufen wird. Es gelingt ihm, *Maleïnsäure* in wäss. Lsg. durch salpetrige Säure in Fumarsäure überzuführen, während in äth. Lsg. keine Rk. eintritt. Ein Additionsprod. konnte zwar hier nicht isoliert werden, jedoch bei anderen Körpern mit Äthylenbindung. *Bl.*

Ettore Molinari. Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure[4]). — Körner und Menozzi war es gelungen, die Maleïnsäure durch die Asparaginsäure hindurch quantitativ in Fumarsäure zu verwandeln. Auf demselben Wege stellt Vf. die von Bischoff für unmöglich gehaltene fumaroide Form der Pyrocinchonsäure dar. *Pyrocinchonsäureanhydrid* wird in den Ester übergeführt und aus diesem durch alkoh. NH_3 *Amidodimethylbernsteinsäureimid*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (I), Smp. 168°, und das *fumaroide Pyrocinchonsäurediamid*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (II), Smp. 215°, erhalten. Aminodimethylbernsteinsäureimid mit $Ba(OH)_2$ behandelt, lieferte *Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid*, $C_6H_9O_3N$, Smp. 164 bis 165°, und *Aminodimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{11}O_4N$; Ba-Salz, $C_{12}H_{18}O_7N_2Ba$. — In der Mutterlauge des Imids findet sich das malenoide *Pyrocinchonsäurediamid*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (III), Smp. 161°, und das *Pyrocinchonsäureimid*, $C_6H_7O_2N$ (IV), Smp. 118 bis 119°; letzteres wird durch Barytwasser in Ammoniak und die *fumaroide Pyrocinchonsäure*, $C_6H_8O_4$ (V), Smp. 152°, gespalten. Letztere wurde auch dargestellt aus Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid, Jodmethyl und KOH.

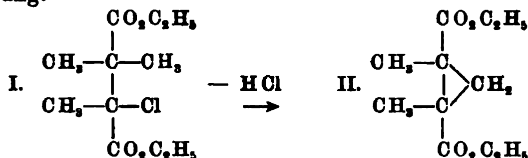


Bl.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 151—156. — [2]) Eberhardt, Inaug.-Dissertation Straßburg 1888. — [3]) Ber. 33, 3241—3243. — [4]) Daselbst, S. 1408—1419.

Vincenzo Paolini. Über eine neue Trimethylendicarbonsäure[1]). — Vf. beabsichtigte, von dem Chlortrimethylbernsteinester von Komppa[2]) durch Kondensation mit Chloressigsäureester zur Camphoronsäure überzugehen, erhielt aber, als er, etwas abweichend von Komppas Verfahren, Oxytrimethylbernsteinsäureester in Chlf. mit PCl_5 reagieren ließ und das Rohprod. im Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entw. erwärmte, statt des gewünschten Chlortrimethylbernsteinsäureesters (I) eine an HCl ärmere Verb., die er als *Dimethyltrimethylendicarbonsäureester* (II) auffaßt; die Indifferenz gegen $KMnO_4$ und Brom spricht gegen Doppelbindung.



Der neue Ester ist flüssig, Sdp.$_{15}$ 110 bis 115°[3]). Durch Verseifung mit 2 Moll. Natriumäthylat wurde daraus die zweibasische *Dimethyltrimethylendicarbonsäure*, $C_7H_{10}O_4$, gewonnen, aus w. W. prismatische Kristalle vom Smp. 153 bis 154°. Die genau neutralisierte konz. Lsg. gibt mit Cu-Salzen einen grünen Niederschlag, mit $FeCl_3$ einen braunroten, mit Ag-, Pb- und Ca-Salzen weiße Niederschläge. Das *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$, ist besonders charakteristisch wegen der Abnahme seiner Löslichkeit mit steigender Temperatur; in sd. W. ist es fast unl. Durch Einw. von Acetylchlorid wird die Säure in ein *Anhydrid* übergeführt, das sich im Gegensatz zur Säure in P.Ä. löst. Es wurde zwar nicht isoliert, aber durch Überführung in die *Anilsäure*, $C_7H_9O_3 . NHC_6H_5$, konstatiert, die sich bei Zusatz von Anilin zu der Lsg. in P.Ä. sogleich abscheidet und aus A. in weichen Nadeln vom Smp. 157° kristallisiert. Wird dieselbe einige Zeit auf 170° erwärmt, so geht sie unter Wasserverlust in das entsprechende *Anil*, $C_{15}H_{18}NO_2$, über, das aus verd. A. in seidenartigen Nadeln vom Smp. 105° kristallisiert. S.

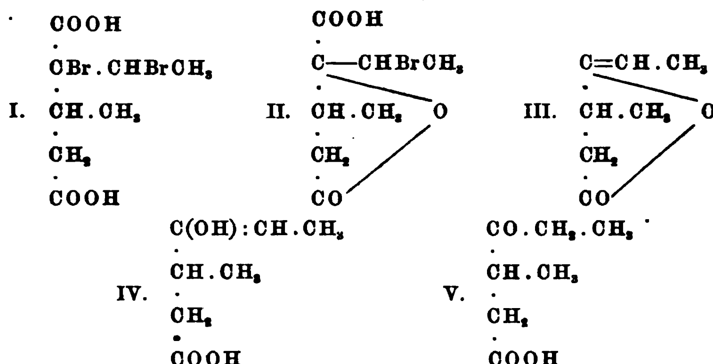
M. Conrad. Über eine neue Synthese der $\alpha\alpha$-Dimethylglutaconsäure[4]). — In ähnlicher Weise, wie Fittig durch Erwärmen der Paraconsäureester mit Na oder Natriumäthylat zu den isomeren $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren gelangte und Fichter von der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure zur α-Äthylidenglutarsäure, stellt Vf. die jüngst von Henrich beschriebene $\alpha\alpha$-Dimethylglutaconsäure aus dem Lacton der γ-Oxy-$\alpha\alpha$-dimethylglutarsäure dar. *Methylester des Lactons der γ-Oxy-$\alpha\alpha$-dimethylglutaconsäure*, $C_8H_{12}O_4$, Smp. 68°; *Ag-Salz der Dimethylglutarsäure*, $Ag_2C_7H_8O_4$; *Ag-Salz des Lactons der Oxydimethylglutarsäure*, $AgC_7H_9O_4$. *Bl.*

H. v. Pechmann. Über Dicrotonsäure[5]). — 2 Moll. Crotonsäureester kondensieren sich unter dem Einfluß von alkoholfreiem Na-Methylat oder Na-Äthylat zu dem entsprechenden Dicrotonsäureester, aus welchem

---

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 497—505. — [2]) Acta Societatis scientiarum Fennicae XXIV, Nr. 9. — [3]) Der Sdp. gehört einem Ester zu, der noch durch ein chlorhaltiges Nebenprod. verunreinigt ist. — [4]) Ber. 33, 1920—1922. — [5]) Daselbst, S. 3323—3341.

bei der Verseifung Dicrotonsäure resultiert, zuweilen mit etwas Isodicrotonsäure gemengt. Durch $KMnO_4$ wird die Dicrotonsäure zu Aldehyd, Essigsäure und Methylbernsteinsäure oxydiert, so daß sie als *α-Äthyliden-β-methylglutarsäure*, $COOH.C:CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2COOH$, aufzufassen ist. Für diese Formel sprechen auch ihr Verhalten gegen Br, HBr, die Leichtigkeit der Anhydridbildung und die Ähnlichkeit mit der α-Äthylidenglutarsäure. Durch Addition von 2 Br gibt die Dicrotonsäure das Dibromid (I), welches leicht unter Abspaltung von HBr in *β-Methyl-γ-äthyl-δ-brombutyrolacton-γ-carbonsäure*, $C_8H_{11}O_4Br$ (II), Smp. 140°, übergeht. Wie alle β-gebromten Säuren spaltet das Na-Salz derselben beim Erwärmen NaBr und CO_2 ab und liefert *β-Methyl-γ-äthylidenbutyrolacton*, $C_7H_{10}O_2$ (III), Sdp. 247°.



Hieraus resultieren beim Kochen mit Na_2CO_3 eine Oxysäure, $C_7H_{12}O_3$ (IV), und durch Umlagern dieser eine Ketosäure, $C_7H_{12}O_3$, *βδ-Dimethyllävulinsäure* (V). Dicrotonsäure addiert HBr zu *α-Bromäthyl-β-methylglutarsäure*, $COOH.CH(CHBrCH_3)CH.CH_3.CH_2COOH = C_8H_{13}O_4Br$, daraus wird beim Erwärmen *β-Methyl-γδ-hexensäure*, $CH_3.CH:CH.CH(CH_3)CH_2.COOH = C_7H_{12}O_2$, Sdp. 209 bis 210°, und aus dieser durch Oxydation Methylbernsteinsäure gebildet. Als Reduktionsprod. der Dicrotonsäure tritt *α-Äthyl-β-methylglutarsäure*, $COOH.CH(C_2H_5)CH.(CH_3)CH_2.COOH = C_8H_{14}O_4$, Smp. 100 bis 101°, auf. *Dicrotonsäuredimethylester (α-Äthyliden-β-methylglutarsäuredimethylester)*, $C_{10}H_{16}O_4$, $Sdp._{15}$ 120° (auch aus Dicrotonsäure und Diazomethan dargestellt). *Dicrotonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, $Sdp._{18}$ 137,5°; *Dicrotonsäure*, $C_8H_{12}O_4$, Smp. 129°, $Sdp._{21}$ 210°; Ba-Salz, $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$; *Dicrotonsäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, Smp. 38 bis 39°, $Sdp._{760}$ 300°, $Sdp._{16}$ 173°; *Dicrotonäthylestersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, $Sdp._{16}$ 174°; *α-Äthyliden-β-methylglutaranilsäure*, $C_{14}H_{17}O_3N$, Smp. 178 bis 179°; *βδ-Dimethyllävulinsäure*, $C_7H_{12}O_3$, $Sdp._{20-21}$ 153 bis 154° (auch aus $αα_1$-Dimethylacetondicarbonessigsäuretriäthylester dargestellt); *βδ-Dimethyllävulinsäuresemicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$, Smp. 152°; *Lävulinsäuresemicarbazon*, $C_6H_{11}O_3N_3$, Smp. 183 bis 184°; *β-Methyl-γδ-dibromhexansäure*, $C_7H_{12}O_2Br_2$, Smp. 135 bis 136°. *Bl.*

J. Addyman Gardner. Notiz über Bromderivate der Pyrocamphensäure[1]). — Bei Einw. von Halogen in Ggw. von P auf genannte

[1]) Chem. News 81, 116.

Säure werden zwei isomere Säuren erhalten. So gelangt man zu einer α- und *β-Brompyrocamphensäure*, $C_9H_{13}O_4Br$, wenn man auf obige Säure erst PCl_5 bzw. P und dann Br einwirken läßt. Das in W. gegossene Rk.-Prod. trennt man mittels Bzl. *α-Brompyrocamphensäure* bildet aus Bzl. oder Chlf. ein sehr leichtes weißes, bei 167° schm. Kristallpulver. Die Säure ist zweibasisch und bildet ll. Na-, Ba- und NH_4-Salze. Ihr *Anhydrid*, $C_9H_{11}O_3Br_3$, entsteht, wenn man Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf die Säure einwirken läßt. Tafeln (aus Bzl.), Smp. 226 bis 227°, ll. in Ä. Die *β-Brompyrocamphensäure* ist weniger in Bzl. l. als die isomere α-Säure, findet sich in den Mutterlaugen der letzteren. Weiße, kristallinische, bei 207 bis 208° schm. Substanz. *Baryumsalz*, $(C_9H_{12}O_4Br)_2Ba + 4H_2O$. Beim Erhitzen der α-Brompyrocamphensäure mit 10%igem KOH entsteht *α-Hydroxypyrocamphensäure*, $C_9H_{12}(OH)O_4$, farblose Kristalle, Smp. 206 bis 207°, wl. in Bzl., Chlf., CS_2, ll. in Essigäther und heißem W. Der genannten Säure ist noch ein öliges Prod., vermutlich eine ungesättigte Säure, beigemengt. *Tr.*

James Walker und John K. Wood. Konfiguration der Camphersäuren[1]). — *l-Isocamphersäure*, dargestellt nach der Methode von Marsh[2]), zeigte den Smp. 172,5°, $[\alpha]_D$ — 46,2° (in 10%iger alkoh. Lsg.) und die Dissoziationskonstante 0,00160, der *o-Äthylester*[3]) den Smp. 73,5°, $[\alpha]_D$ — 46,28° und K = 0,00065, der flüssige *Diäthylester*[3]) für sich $[\alpha]_D$ — 49,8°, in 10%iger alkoh. Lsg. — 50,4°. Der *Allo-Äthylester* wurde durch partielle Verseifung des Diäthylesters in Form einer gelblichen, dicken Fl. erhalten: $Sdp._{12}$ 176°, $D.^{16}$ 1,092, $[\alpha]_D$ — 22,9° (in 10%iger alkoh. Lsg.). Sein *Na-Salz* wurde in wäss. Lsg. elektrolysiert. Das ölige Rk.-Prod. zeigte eine starke Rechtsdrehung. Daraus wird geschlossen, daß das allo-asymmetrische C-Atom in der d-Camphersäure und in der l-Isocamphersäure dieselbe Konfiguration hat. Den vier *Camphersäuren* kommen wahrscheinlich die folgenden Konfigurationen zu:

	d-Camphersäure	l-Camphersäure	d-Isocamphersäure	l-Isocamphersäure
Ortho . . .	R	L	R	L
Allo . . .	R′	L′	L′	R′

Fa.

James Walker. Die Konstitution der Camphersäure[4]). — Unter Berücksichtigung der seither bekannten Tatsachen, der Resultate seiner elektrolytischen Versuche[5]), sowie der Dissoziationskonstanten der verschiedenen Camphersäuren und ihrer Derivate kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Perkin-Bouveaultsche Formel $CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.C(CH_3)(COOH).CH(COOH)$ die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß somit die *Camphersäure* als ein Derivat der Bernsteinsäure aufzufassen ist. *Fa.*

G. Blanc. Über die Konstitution der Camphersäure und die Wanderungen, welche sich in ihrem Molekül vollziehen[6]). — Vf. hat

[1]) Chem. Soc. J. 77, 383—390. — [2]) Chem. News 60, 307; JB. f. 1889, S. 1778 ff. — [3]) Compt. rend. 113, 891; JB. f. 1891, S. 1551. — [4]) Chem. Soc. J. 77, 390—400. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Compt. rend. 131, 803—806.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Viertes Heft

(Ausgegeben März 1907)

Braunschweig

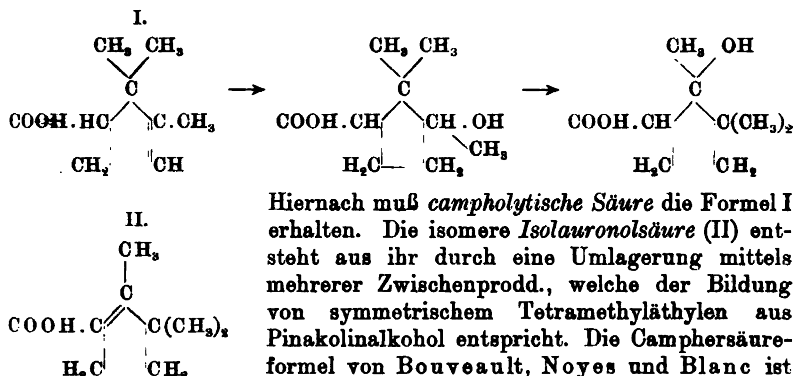
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1907

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

Bl.	bezeichnet	Dr. *Bollenbach* in Münster in Westfalen.
B.	"	Dr. *P. Breull* in Essen a. d. Ruhr.
Bsch.	"	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Dz.	"	Privatdozent Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Fa.	"	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Fro.	"	Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg im Breisgau.
Ht.	"	Professor Dr. *E. Hjelt* in Helsingfors.
Lw.	"	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Oett.	"	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
Op.	"	Dr. *S. Oppenheimer* in Abbadia San Salvatore (Italien).
P. R.	"	Dr. *P. Rona* in Berlin.
Rh.	"	Dr. *W. Roth* in Breslau.
S.	"	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *H. Salkowski* in Münster i. W.
Stlm.	"	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Tr.	"	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	"	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

die optisch-inaktive campholytische Säure, die nach Walker aus Isolauronolsäure dargestellt war, oxydiert (vgl. den vorhergehenden Artikel) und hierbei in Übereinstimmung mit Tiemann[1]), der jedoch optischaktive Säure benutzte, ein bei 114 bis 115° schm. Lacton *(Campholytolacton Tiemann)* und *Dimethyltricarballylsäure*[2]) (Smp. 156 bis 157°) erhalten.

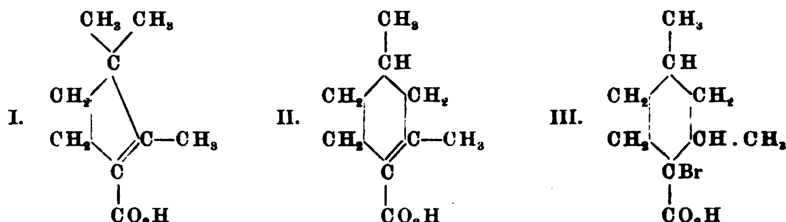


Hiernach muß *campholytische Säure* die Formel I erhalten. Die isomere *Isolauronolsäure* (II) entsteht aus ihr durch eine Umlagerung mittels mehrerer Zwischenprodd., welche der Bildung von symmetrischem Tetramethyläthylen aus Pinakolinalkohol entspricht. Die Camphersäureformel von Bouveault, Noyes und Blanc ist danach nicht mehr aufrecht zu erhalten. *S.*

G. Blanc. Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Camphersäureanhydrid[3]). — Vf. hat die Rückstände der Bereitung von Isolauronolsäure durch Einw. von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid untersucht und darin außer weiteren Anteilen von Isolauronolsäure unverändertes Camphersäureanhydrid und zurückgebildete Camphersäure gefunden, außerdem aber ein bei 140 bis 145° (20 mm) sd. Öl (450 g aus 4 kg ursprünglich angewendeten Camphersäureanhydrids), das durch zahlreiche Behandlungen mit $KHCO_3$ in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt wurde. 1. Da eine vollständige Trennung der im ersteren enthaltenen Säuren nicht gelang, wurde zur Zerstörung der ungesättigten Säuren mit $KMnO_4$ oxydiert und das Prod. mit Wasserdampf behandelt. Im Rückstande blieben Isolauronsäure, Dimethylhexanonsäure, Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure, lauter Oxydationsprodd. der Isolauronolsäure. Der flüchtige Anteil enthielt eine Säure, $C_9H_{16}O_2$, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 76 bis 77°, die inzwischen auch von W. H. Perkin, der dieselbe Untersuchung ausführte, als *Hexahydroxylylsäure*, $C_6H_9(CH_3)_2COOH$, erkannt ist. Das Chlorid derselben gab mit NH_3 ein bei 190° schm. *Amid*, $C_9H_{15}O.NH_2$ (feine Nadeln, wl. in P. Ä., mäßig in A.), und bei der Behandlung mit Brom und nachherigem Eingießen in absoluten A. den Ester $C_9H_{14}BrCO_2C_2H_5$, eine pfefferartig riechende Fl. vom $Sdp._{25}$ 130 bis 132°. Durch Verseifung desselben mit alkoh. KOH wird eine Säure, $C_9H_{14}O_2$, erhalten, verschieden von Isolauronolsäure, die auch von W. H. Perkin erhalten und als *Tetrahydroxylylsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2COOH$, erkannt ist. Sie kristallisiert aus verd. A. in kleinen Prismen vom Smp. 108 bis 110°, ll. in organischen Lösungsmitteln und entfärbt, in Soda gelöst, $KMnO_4$. Ihr *Amid*, $C_9H_{13}O$

[1]) Ber. 33, 2935; dieser JB., S. 654. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 711. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 27—32 u. 693—695.

$.NH_2$, bildet feine Nadeln vom Smp. 163°, ziemlich l. in A., wl. in Bzl. und P.Ä. Ferner resultiert eine gesättigte flüssige Säure, $C_9H_{16}O_2$, wahrscheinlich ein Gemenge von Hexahydroxylylsäure mit ihrem flüssigen cis-trans-Isomeren. Vf. hält die Tetrahydroxylylsäure (II) für ein Umwandlungsprod. der Isolauronolsäure (I); die Hexahydroxylylsäure entsteht aus ersterer durch weitere Hydrierung (Wirkung des $AlCl_3$), die gebromte (III) durch Anlagerung von HBr.



2. Der neutrale Anteil enthält ein lactonartig riechendes Öl, die *Verb.* $C_9H_{14}O_2$, vom Sdp.$_{30}$ 125 bis 135°, unl. in W., l. in den organischen Solventien, ebenso in w. Alkalilsgg. W. H. Perkin hat dieselbe Substanz gefunden und *ψ-Campholacton* genannt. Perkins Säure, $C_{11}H_{16}O_3$, konnte Vf. nicht auffinden. *S.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

A. Hilger. Eine Methode der quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure [1]). — Äpfelsäure scheidet in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus Palladiumchlorid reguliniaches Pd ab (1 g Säure = 0,294 g Pd), ähnlich reagieren Glycerinsäure und Glycolsäure, dagegen sind Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure ohne Einw. Will man *Äpfelsäure* z. B. im Wein bestimmen, so destilliert man zuerst A. und die flüchtigen Säuren ab, entfernt durch Schütteln mit Tierkohle Farbstoffe und Gerbstoff und fällt aus der Lsg. mit basischem Bleiacetat die Fruchtsäuren. Der Bleiniederschlag wird in Essigsäure gelöst und durch Zusatz von Soda das Pb aus schwach alkalischer Lsg. niedergeschlagen; die Lsg. wird dann mit 2%iger Palladiumchloridlösung versetzt und mit Na_2CO_3 neutralisiert. Beim Schütteln scheidet sich Pd unter CO_2-Entw. ab. Man säuert schwach an, erhitzt 1½ Stunde auf dem Wasserbade, filtriert und trocknet das Metall. *Bsch.*

Fr. Fichter und Sylvain Hirsch. Zur Kenntnis des *β*-Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure [2]). — Die *β*-Lactone spalten bei höherer Temperatur, meistens schon beim Kochen mit W. CO_2 ab und gehen in ungesättigte Verbb. über, so daß sie kaum faßbar sind. Nun wollten v. Baeyer und Villiger aus der Monobromdimethylbernsteinsäure durch Behandlung mit Ag_2O und H_2O eine *β*-Lactonsäure erhalten haben, welche unzersetzt destillieren soll. Die Vff. wiederholten diese

[1]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 668—669; Ref. Chem. Centr. 71, II, 597—598. — [2]) Ber. 33, 3270—3276.

Versuche und fanden, daß das *β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure* beim Destillieren im Vakuum zwar keine CO_2 abspaltet, sich aber in das isomere Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure umlagert. *Bl.*

E. E. Blaise. Über die $\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-β-oxyadipinsäure[1]). — Vf. erhielt das *Lacton der $\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-β-oxyadipinsäure* folgendermaßen. Lävulinsäuremethylester (65 g) wird in einem Literkolben mit (40 g) feinem Zink erwärmt und (100 g) Bromisobuttersäuremethylester in 4 Anteilen zugefügt. Die einmal eingeleitete Rk. setzt sich spontan fort. Die nach der Rk. $(CH_3)_2CBr{-}CO_2CH_3 + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2CH_3 + Zn = CH_3CO_2{-}C(CH_3)_2{-}C(O{-}ZnBr)(CH_3){-}CH_2{-}CH_2CO_2CH_3$ gebildete Zinkverb. wird mit 2 Voll. 20%iger Schwefelsäure zers. und das abgeschiedene Öl 12 Stunden mit 2 Voll. Salzsäure (1 HCl : 1 W.) geschüttelt. Man neutralisiert dann nahezu, hebt die äth. Schicht ab, behandelt sie nochmals mit HCl, wäscht sie mit verd. Sodalösung, trocknet und destilliert im Vakuum. Der so nach der Rk. $2CH_3CO_2{-}C(CH_3)_2{-}C(OZnBr)(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2CH_3 + 2H_2O = 2CH_3CO_2{-}C(CH_3)_2\overline{C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CO} + 2CH_4O + ZnO + ZnBr_2$ (O-Brücke zwischen C und CO) erhaltene *Trimethyladipolactonsäuredimethylester* ist eine leichtgelbliche Fl. vom Sdp.$_{19}$ 162 bis 165°, $D.^9_9 = 1{,}1338$, unl. in W. Mit Lävulinsäureäthylester wird dasselbe Prod. erhalten, was die Konstitutionsformel erklärt. Die Ausbeute beträgt nur 15 bis 17 Proz. der theoretischen; es entstehen zugleich Isobuttersäureester und kompliziertere Kondensationsprodd. Alkalien zers. den Ester vollständig in Lävulinsäure und Isobuttersäure; kocht man 15 bis 20 Stunden mit 2 Tln. HCl und 1 Tl. W., so wird er verseift. Die *freie Trimethyladipolactonsäure*, $CO_2H{-}C(CH_3)_2{-}\overline{C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CO}$ (O-Brücke), kristallisiert aus Methylalkohol oder W. in schönen Prismen vom Smp. 108 bis 109°, ll. in Chlf., wl. in Bzl. Ihr *Bleisalz* kristallisiert aus W. in schwer l. schönen Nadeln. Der *Äthylester* konnte bemerkenswerterweise mittels A. oder HCl oder H_2SO_4 nicht erhalten werden, sondern nur durch Erhitzen des Na-Salzes mit Jodäthyl und A. auf 100° im Rohr. Leichtgelbliche Fl. vom Sdp. 287 bis 289°. Die Säure ist wenig beständig, sie beginnt gegen 175° sich unter Entw. von CO_2 zu zers., teilweise auch schon beim Kochen mit HCl, also bei ihrer Darst. Bei der Zers. entsteht gleichzeitig *Isopropylvalerolacton*, $CH(CH_3)_2{-}\overline{C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CO}$ (O-Brücke), und die isomere *Dimethylhexensäure*, $CH(CH_3)_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}COOH$. Letztere bildet sich fast ausschließlich bei sehr langsamer Dest. der Adipolactonsäure. Farblose Fl. vom Sdp. 236 bis 237°, sehr wl. in W. Gibt mit Brom in CS_2 ein *Dibromid*, das aus Bzl. in Blättchen vom Smp. 141 bis 142° (unter Zers.) kristallisiert, mit HBr ein *Bromhydrat* vom Smp. 132° (unter Zers.). Der *Äthylester*, aus dem Na-Salz mit C_2H_5J bereitet, sd. bei 204 bis 206° und riecht schwach nach Amylacetat. Das *Isopropylvalerolacton* entsteht bei schneller Dest. der Adipolactonsäure, sowie

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 425—430; Compt. rend. 130, 1033—1036.

beim Erhitzen der Dimethylhexensäure mit HBr. Neutrale Fl. von süßem und schwach campherartigem Geruch, unl. in W. und Sodalsg., l. in sd. Alkalien, Sdp. 234 bis 236°. S.

Rudolph Fittig. Bildung von Oxalessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung[1]). — Fenton und Jones[2]) erhielten aus Äpfelsäure und H_2O_2 die Oxalessigsäure als beständige und leicht isolierbare Säure. Dieser Umstand veranlaßte Vf., gemeinsam mit Schwärtzlin die Oxydation der *Teraconsäure* mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. aufs neue zu studieren. Während frühere Versuche nur zu Aceton, Oxalsäure und Essigsäure geführt hatten, wird jetzt neben Aceton nur *Oxalessigsäure* erhalten, deren Eigenschaften mit den Angaben von Fenton und Jones genau übereinstimmen. *Bl.*

Henry J. Horstman Fenton und Humphrey Owen Jones. Beziehungen von Oxalessigsäure[3]). — Vff. haben ihre Untersuchungen über die Eigenschaften und Beziehungen der freien *Oxalessigsäure*, die aus Äpfelsäure durch Oxydation in Ggw. von Ferroion erhalten wird, fortgesetzt. Es werden die Beziehungen dieser Säure zur Dihydroxymaleïnsäure und Dihydroxyweinsäure besprochen und wird das Verhalten der Säure gegen NH_3, Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Harnstoff berücksichtigt. Es zeigte sich, daß das Hydrazon der Oxalessigsäure beim Erhitzen mit W. CO_2 verliert, indem das Hydrazon der *Brenztraubensäure* entsteht. Wenn hingegen genügende Konz. von H-Ionen vorhanden ist, so wird diese Veränderung verhindert und das Hydrazon geht unter Wasserverlust in die *Phenylpyrazoloncarbonsäure* von Wislicenus über. *Tr.*

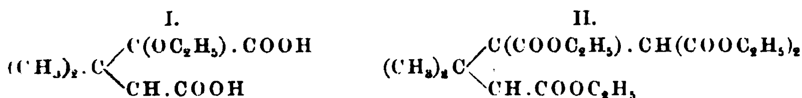
Henry J. Horstman Fenton und H. O. Jones. Oxalessigsäure[4]). — 1 Mol. *Äpfelsäure*, in möglichst wenig W. gelöst und mit etwa $^1/_8$ At. Fe in Form des schwefelsauren, essigsauren oder äpfelsauren Oxydulsalzes gemischt, wird unter Kühlung mit Eis und Salz mit 20%igem H_2O_2 (1 At. O) allmählich versetzt. Die blutrote Fl. wird nach vorsichtigem Zusatz von $^1/_{20}$ Vol. konz. H_2SO_4 wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt. Die aus der äth. Lsg. erhaltene *Oxalessigsäure*, $C_4H_4O_5$, bildet nach dem Umlösen weiße, prismatische Kristalle vom Smp. 176 bis 180° (Zers.), wl. in W., l. in Ä., ll. in A. und Aceton. Sie ist sehr unbeständig und geht schon beim Kochen mit W. unter CO_2-Abspaltung in *Brenzweinsäure* über. *Ba-Salz*, $C_4H_2O_5Ba + 2\,H_2O$, weißer Niederschlag. *Methylester*, $C_2H_2O(COOCH_3)_2$, durchscheinende Prismen, Smp. 77°. *Hydrazon*. $COOH.CH_2.C(N_2HC_6H_5).COOH$, farblose, schräge Prismen, zers. sich bei 95 bis 100°, Smp. des gelben Zers.-Prod. 182 bis 183°. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 geht das Hydrazon über in *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$, zers. sich bei etwa 243°, Smp. ungefähr 260°[5]). *Hydrazon des Methylesters*, farblose, durchscheinende Platten. Smp. 117°. Bei der Oxydation mit H_2O_2 in Ggw. von Fe bei gewöhnlicher Temperatur liefert die Oxalessigsäure dieselbe Säure, welche

[1]) Ber. 33, 1295—1296. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 77; vgl. nachstehendes Referat. — [3]) Chem. News 82, 298—299. — [4]) Chem. Soc. J. 77, 77—83; vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Vgl. Wislicenus, Ber. 19, 3225; JB. f. 1886. S. 1699; Buchner, Ber. 22, 2929; JB. f. 1890, S. 1443.

aus Äpfelsäure direkt entsteht, wenn nicht gekühlt wird[1]). Smp. des *Hydrazons* 219°. Auch bei der Oxydation der Oxalessigsäure in Eisessiglsg. mit Br scheint diese Säure zu entstehen. *Fa.*

Juvénal Derôme. Einwirkung von Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureester[2]). — Mononatriumacetondicarbonsäureester (aus Acetondicarbonsäureester durch Behandlung mit 1 Mol. Natriumäthylat in der Kälte erhalten) liefert in alkoh. Lsg., einem Strome von $^1/_2$ Mol. Chlorcyangas ausgesetzt, *Cyanacetondicarbonsäureester*, welcher der Hälfte des angewendeten Natriumacetondicarbonsäureesters das Na entzieht, so daß als Prodd. Acetondicarbonsäureester und *Natriumcyanacetondicarbonsäureester* entstehen: $2\,CO_2Ae{-}CHNa{-}CO{-}CH_2{-}CO_2Ae + CNCl = CO_2Ae{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO_2Ae + CO_2Ae{-}C(CN)Na{-}CO{-}CH_2{-}CO_2Ae + NaCl$. Man entfernt den ersteren mit Ä., säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt nochmals mit Ä. aus. Der so erhaltene *Cyanacetondicarbonsäureester* bildet farblose, durchsichtige Kristalle vom Smp. 43 bis 44°. ll. in Ä., Chlf., Bzl., sehr wl. in W., wl. in P.Ä., l. in Essigsäure und CS_2. Löst man ihn in konz. Sodalsg. bis zur Neutralität und setzt $AgNO_3$ hinzu, so fällt das *Silbersalz*, $C_{10}H_{12}O_5NAg$, als weißer, lichtempfindlicher Niederschlag. In Chlf. gelöst, liefert er mit Kupferacetat das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{12}O_5N)_2Cu$, aus Chlf. in grünen Kristallen kristallisierend. Das *Ba-Salz*, $(C_{10}H_{12}O_5N)_2Ba$, ist in W. l. Der *Äthylester*, $CO_2Ae{-}C(CN)C_2H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO_2Ae$ oder $CO_2Ae{-}C(CN)=C(OC_2H_5){-}CH_2{-}CO_2Ae$, aus dem Ag-Salz durch C_2H_5J entstehend, bildet kleine, seideglänzende Kristalle vom Smp. 55°, sehr wl. in W., l. in Chlf. und Bzl. *S.*

W. H. Perkin jun., Jocelyn F. Thorpe u. C. Walker. Eine neue Reihe von Pentamethylenderivaten[3]). — Behandelt man $\alpha\alpha'$-Dibrom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureäthylester mit alkoh. KOH, so erhält man *Äthoxycaronsäure*, $C_9H_{14}O_5$ (I), lange Nadeln (aus Bzl.), Smp. 136°. Das beim Destillieren der Säure entstehende *Anhydrid* hat den $Sdp._{50}$ 160 bis 165° und gibt mit sd. W. die Säure zurück. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 oder beim Erhitzen mit HBr im Rohr wird die Säure in *as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid* (Smp. 39°) übergeführt. Kondensiert man Dibromdimethylglutarsäureester in alkoh. Lsg. mit einer äquimol. Menge Natriummalonsäureäthylester, so entsteht ein Ester von der wahrscheinlichen Formel II. Derselbe bildet eine dicke Fl., $Sdp._{20}$ 234°, und gibt mit alkoh. KOH die dreibasische *Säure* $C_9H_{12}O_6$ (III), kleine Nadeln (aus W.), Smp. 176°.

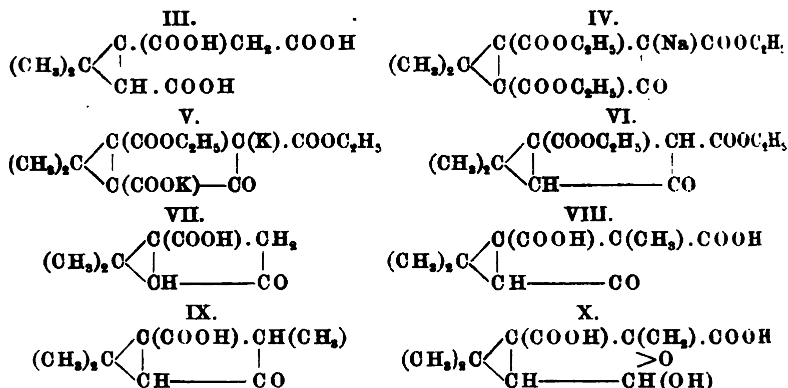


Wird Dibromdimethylglutarsäureester mit 2 Moll. Natriummalonsäureäthylester in Ggw. von C_2H_5ONa kondensiert, so erhält man die gelbe *Na-Verb.* (IV), die relativ beständig ist, mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. eine

---

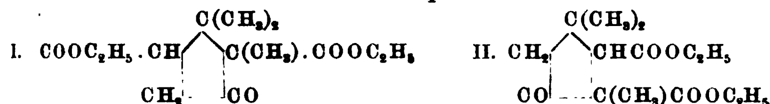
[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Compt. rend. **130**, 1475—1478; vgl. die analoge, von Haller untersuchte Einw. von Chlorcyan auf die Na-Verbb. des Acetessigesters, Cyanessigesters, Malonesters. — [3]) Chem. News **82**, 33—34.

tiefrote Färbung gibt, bei der Einw. von methylalkoh. KOH in der Kälte in die gelbe *K-Verb.* (V) übergeht, die beim Ansäuern den entsprechenden *Säureester*, $C_{14}H_{18}O_7$, breite Prismen, Smp. 75°, liefert.



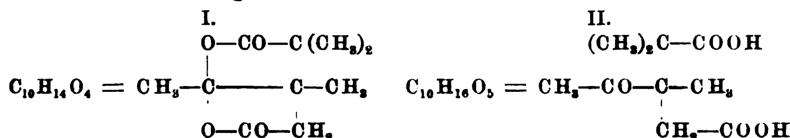
Beim Destillieren unter vermindertem Druck entsteht hieraus der *Ester* $C_{13}H_{18}O_6$ (VI), dickes Öl ($Sdp._{30}$ 201°), wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Die durch Verseifung des Esters bereitete *Säure* $C_9H_{10}O_5$ bildet große Prismen (aus konz. HCl), Smp. 179°, und wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Wenn die oben genannte Na-Verb. mit dem gleichen Gew. KOH, in A. gelöst, erhitzt wird, so scheint ein *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6O_7K_4$, sich zu bilden. aus dem mit Säure zwei isomere Säuren (α-, β-) erhalten werden, von denen die eine die oben genannte, bei 179° schm. Säure ist, die andere aus HCl in Nadeln sich abscheidet, welche bei 154 bis 155° unter CO_2-Entw. schm. Die α-Säure (Smp. 179°) geht beim Erhitzen mit W. im Rohr, die β-Säure (Smp. 154 bis 155°) beim Erhitzen über ihren Smp. in die *Säure* $C_8H_{10}O_3$ (VII) über. Farnähnliche Nadeln, Smp. 180°. sublimieren in langen seideglänzenden Nadeln. Ihr *Semicarbazon* schm. bei 225° unter Zers., ihr *Hydrazon* schm. bei 217°. Mit Natriumamalgam red., gibt die Säure vom Smp. 180° unter Anlagerung von 2 H an die Trimethylenbindung die neue *Säure* $C_8H_{12}O_3$, mikroskopische. bei 103° schm. Nadeln. *Semicarbazon*, zers. sich bei 215°. Wird die oben angeführte gelbe Na-Verb. mit CH_3J behandelt, so wird Na durch CH_3 ersetzt und es resultiert der *Ester* $C_{17}H_{24}O_7$, farbloses Öl, $Sdp._{20}$ 219°. Verseift man diesen Ester mit methylalkoh. KOH und zers. das gebildete K-Salz mit Säure, so erhält man die *Säure* $C_{10}H_{12}O_5$ (VIII). Glänzende Platten (aus Bzl.), Smp. 146°. In wäss. Lsg. auf 200° erhitzt. bildet sich unter CO_2-Abspaltung die *Säure* $C_9H_{12}O_3$ (IX), glänzende Platten (aus W.), Smp. 134°; *Semicarbazon*, zers. sich bei 230°. Wenn das erwähnte Kaliumsalz nicht abgetrennt wird, sondern wenn man mit Erhitzen fortfährt, bis es in Lsg. gegangen ist, so gewinnt man eine in großen Prismen kristallisierende, bei 237° schm. Säure, die sich von der bei 146° schm. Säure durch 1 H_2O unterscheidet. Wird die Säure vom Smp. 237° destilliert, so geht gegen 270° ein Öl über, das fest wird und beim Kochen mit W. eine bei 180 bis 181° schm. isomere Säure liefert. In diesen Verbb. scheinen stereoisomere Furfuranderivate von der Formel X vorzuliegen. *Tr.*

W. H. Perkin jun. und Jocelyn Field Thorpe. Versuche der Synthese von Camphersäure. III. Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf Dimethylbutantricarbonsäureester [1]). — Wenn man genannten Ester in Toluollsg. mit CH_3J und Na behandelt, so erhält man einen *Ester*, $C_{14}H_{22}O_5$, Sdp.$_{18}$ 168 bis 170°. Dem Ester kann eine der beiden nachstehenden Konstitutionsformeln entsprechen:



Nach Formel I müßte man dann durch Reduktion zur Bredtschen Camphersäureformel gelangen. Reduktion des Esters mit Natriumamalgam führte jedoch zu einer sirupösen Oxysäure, deren Ag-Salz für die Formel $C_{10}H_{16}O_5$ spricht. Es läge somit ein *Isomeres der Camphansäure* vor. *Tr.*

R. Fittig und Harry Salomon. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf camphoronsaures Natrium [2]). — Das *Ketolacton der β-Acettrimethylglutarsäure* (I) wird durch 36 stündiges Erhitzen von 20 g camphoronsaurem Natron, einem äußerst hygroskopischen Pulver, mit 12 g Essigsäureanhydrid (entsprechend $1^1/_2$ Moll. auf 1 Mol. Na-Salz) auf 125 bis 130°, tunlichstes Zerkleinern des Prod. und 24 stündiges Extrahieren mit Ä. gewonnen.



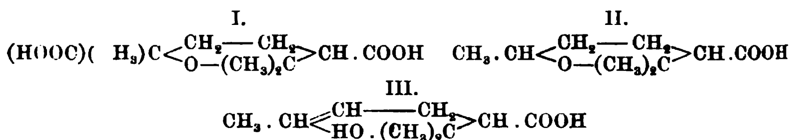
Die Ausbeute ist immer nur gering (3 Proz. der berechneten). Es ist schwer l. in Ä. und Bzl., ziemlich ll. in sd. Chlf., unl. in CS_2 und P.Ä. Kristallisiert aus Chlf., sowie durch Sublimation (schon bei 90 bis 100°) in glänzenden langen Nadeln vom Smp. 148°. Durch vorsichtiges Erwärmen mit W. auf 60 bis 70° kann eine neutrale Lsg. hergestellt werden, aus der das Ketodilacton beim Erkalten in schönen Nadeln kristallisiert. Bereits beim Aufkochen tritt saure Rk. ein, und nach 3 stündigem Kochen ist die Spaltung des Lactons vollendet. Der Verlauf der Spaltung wurde auch hier durch Titration verfolgt. Selbst Alkalien spalten das Lacton nicht momentan; erwärmt man es aber damit einige Minuten und säuert nach dem Erkalten an, so scheidet sich die *β-Acettrimethylglutarsäure* (II) aus. Diese Säure ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer l.; aus sd. W. kristallisiert sie in derben Prismen, die bei 125° erweichen und bei 140° unter Zers. (Rückbildung des Lactons) schm. Ihre wäss. Lsg. kann ohne Veränderung eingedampft werden, die HCl-haltige gibt dabei etwas Lacton. Die trockene Säure verändert sich selbst bei langem Erhitzen auf 100° nicht; bei 115° beginnt der Zerfall in W. und sich verflüchtigendes Lacton. *Salze der Ketonsäure*, mittels der freien Basen bereitet. *Baryumsalz*, $C_{10}H_{14}O_5Ba + 3^1/_2 H_2O$, kristallisiert aus heißem W. in charakteristischen langen

---

[1]) Chem. News 82, 34. — [2]) Ann. Chem. 314, 89—96; vgl. Fittig, dieser JB., S. 706.

Nadeln, in kaltem W. ziemlich schwer l. Das *Calciumsalz* hat sehr unerquickliche Eigenschaften. Durch A. gefällt und über H_2SO_4 getrocknet, enthält es $2 H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{14}O_5Ag_2$, aus dem Ba-Salz erhalten, ist ein voluminöser lichtempfindlicher Niederschlag, in kaltem und w. W. ziemlich ll. S.

Hans Rupe. Über Cineolsäure [1]). — Die Formel der Cineolsäure wurde auf Grund neuer Studien über das Terpin von Wallach geändert. Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der neuen Formel (I) soll diese Arbeit bringen, außerdem Studien über das O-Atom des Cineols und der Cineolsäure. Letztere mit H_2O auf 160° erhitzt, gibt ein Gemenge von Säuren, die zum Teil in Ä. ll., zum Teil schwer l. sind. Aus dem ll. Anteil wurden hauptsächlich zwei Säuren isoliert von der Zus. $C_9H_{16}O_3$. Für die eine, *Cinensäure*, Smp. 83 bis 84°, wird die Konstitution II, für die andere, *Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6*, Smp. 59 bis 60° (III), die Konstitution einer *β*-Oxysäure bewiesen; letztere geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in *Methoäthen-5-hexen-2-säure-6*, $C_9H_{14}O_2$, Sdp. 136 bis 138°, über; Ag-Salz, $C_9H_{13}O_2Ag$; Ca-Salz, $C_{18}H_{26}O_4Ca + H_2O$. Die *β*-Oxysäure wird auch durch Erhitzen der Cinensäure auf 160° erhalten. Die Sauerstoffbindung im Cineol besitzt eine größere Spannung als in der Cineolsäure; die Cinensäure steht in der Mitte: demnach wird Cineolsäure nur schwer aufgespalten, Cineol schon durch Eisessigbromwasserstoff in der Kälte.



Cineoläthylestersäure, $C_{12}H_{20}O_5$, Smp. 99 bis 100°; *cinensaures* $C_{18}H_{30}O_6Ca + 2 H_2O$; *cinensaures Silber*, $C_9H_{15}O_3Ag$; *Cinensäuremethylester*, Sdp.$_{14}$ 86 bis 89°; *Cinensäureäthylester*, Sdp.$_{17}$ 111 bis 113°; *Salze der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6:* Ag-Salz, $C_9H_{15}O_3Ag$; Mg-Salz, $C_{18}H_{30}O_6Mg + 2 H_2O$; *Chlor-2-methoäthylol-5-hexansäure-6-äthylester*, $C_{11}H_{21}O_3Cl$, Sdp.$_{17}$ 131 bis 136°. *Bl.*

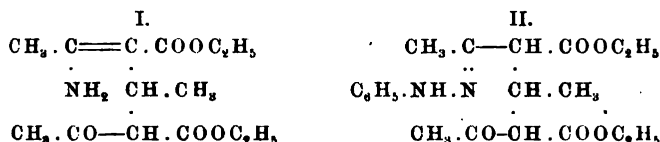
Hans Rupe und Max Ronus. Über Cineolsäure. II. Spaltung der racemischen Cineolsäure in die optisch-aktiven Komponenten [2]). — Die Spaltung der r-Cineolsäure gelang mittels der Strychninsalze. Die kristallographischen Messungen wurden von Rudin und Osann ausgeführt. *Saures Strychninsalz der d-Cineolsäure*, $C_{31}H_{36}O_6N_2$, Smp. 195 bis 197°; d-Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5 + H_2O$, Smp. 79°, wasserfrei 138 bis 139°; l-Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5 + H_2O$, Smp. 79°, wasserfrei 138 bis 139°; d-Cineolsäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_4$, Smp. 108°. *Bl.*

Arthur Lapworth. Kondensation von Äthylcrotonat mit Äthyloxalat [3]). — Beide Ester reagieren leicht in Ggw. von alkoholfreiem C_2H_5ONa und liefern *Äthyl-γ-oxalcrotonat*, $C_2H_5O_2C.CO.CH_2.CH:CH.COOC_2H_5$, farblose Kristalle, Smp. 78 bis 80°. Dasselbe wirkt als Säure, treibt aus Carbonaten CO_2 aus und bildet stark gefärbte Metall-

[1]) Ber. 33, 1129—1140. — [2]) Daselbst, S. 3541—3546. — [3]) Chem. News 81, 308.

salze. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braunschwarz gefärbt, was für die Enolform spricht. Beim Kochen mit KOH wird Oxalsäure nicht erhalten, mit HCl entsteht *α-Pyron-α'-carbonsäure*, $CH\langle{}^{CH.C-COOH}_{CH.CO}\rangle O$, farblose Kristalle, Smp. 227 bis 228°. Die Bildung des γ-Oxalcrotonsäureäthylesters erinnert an die von Henrich[1]) am Glutaconsäureester gemachten Beobachtungen. *Tr.*

Paul Rabe und Adolf Billmann. Beitrag zur Kenntnis der Hantzschschen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters[2]). — Durch Einw. von NH_3 auf Äthylidenbisacetessigester erhalten Vff. sowohl aus dem Doppelketoester (Smp. 80°), wie aus dem Halbenolester (Smp. 60°) den *4-Methyl-2-aminohepten-2-on-6-dicarbonsäureester-(3,5)*, $C_{14}H_{23}O_5N$ (I), Smp. 140°.



Sie erklären die Angaben von Knoevenagel und Klages[3]), welche auf diese Weise Dihydrocollidindicarbonsäureester bekommen haben wollen, für irrtümlich. Da nach diesen Versuchen Äthylidenbisacetessigester nicht in Dihydropyridin übergeführt werden kann, so dürfte die Hantzschsche Hypothese, nach welcher bei der Bildung von Dihydrocollidindicarbonsäureester aus Acetessigester und NH_3 intermediär Äthylidenbisacetessigester entstehen soll, endgültig widerlegt sein. Durch Säuren kann der Methylaminoheptenondicarbonsäureester in NH_3 und β-Äthylidenbisacetessigester gespalten werden; Alkalien greifen ihn nicht an; durch Phenylhydrazin wird der NH_3-Rest verdrängt unter Bildung von *Äthylidenbisacetessigestermonophenylhydrazon* (II), welches auch aus Äthylidenbisacetessigester und Phenylhydrazin entsteht. *Bl.*

J. Beckenkamp. Die Kristallformen der Cholsäure[4]). — Um die sich widersprechenden Angaben über die *Cholsäure*, die in der Literatur enthalten sind, klarzustellen, hat Vf. diese Säure kristallographisch untersucht und hierbei gefunden, daß Kristalle der freien Cholsäure nicht existieren. Das *Hydrat der Cholsäure* ist monoklin, $a:b:c = 1{,}5389:1:1{,}5655$, $\beta = 62^\circ 46'$; das *Alkoholat* kristallisiert rhombisch. *Tr.*

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

M. Palladini. Über die Auffindung der Weinsäure in Gegenwart von Oxalsäure[5]). — Aus Veranlassung einer Mitteilung von W. Fresenius[6]) über die Trennung von Oxalsäure und Weinsäure als Ca-Salz unter-

[1]) Ber. 31, 2103; vgl. JB. f. 1898, S. 1076. — [2]) Ber. 33, 3806—3810. — [3]) Ann. Chem. 281, 105; vgl. JB. f. 1894, S. 1653. — [4]) Zeitschr. Krist. 33, 606—613. — [5]) Gazz. chim. ital. 30, II, 446—453. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 33; JB. f. 1899, S. 1098.

suchte Vf. diese Frage eingehender. I. Lsgg. von 1 g Weinsäure, 0,84 g Oxalsäure und 1,4 g Citronensäure in 50 g W. wurden genau mit NaOH neutralisiert und unter verschiedenen Umständen mit $CaCl_2$ gefällt. Der Niederschlag enthielt neben oxalsaurem stets weinsauren Kalk bis zur Hälfte der ganzen Menge; der Rest befand sich im Filtrat. Die Fällung enthielt selbst nach stundenlangem Kochen mit Eisessig noch Tartrat (nachgewiesen mittels H_2SO_4 und Resorcin). II. Gleiche Lsgg. — jedoch ohne Citronensäure — wurden teils mit NaOH, teils mit NH_3 neutralisiert, dann je 10 g Eisessig und überschüssiges $CaCl_2$ zugesetzt. Auch jetzt enthielt der Niederschlag weinsauren Kalk. III. Eine Lsg. von 0,3618 g Oxalsäure in 15 g W. wurde in der Wärme durch $AgNO_3$ bis auf 6,6 Proz. der Oxalsäure gefällt. Eine Lsg. von 0,315 g Oxalsäure und 0,375 g Weinsäure in 60 g W. wurde ebenso mit $AgNO_3$ gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag enthielt neben Oxalsäure auch Weinsäure. IV. Die zuletzt genannte Lsg. wurde vor der Fällung durch $AgNO_3$ mit 10 oder 20 ccm verd. HNO_3 (0,0836 g im ccm enthaltend) versetzt. In beiden Fällen war in dem Niederschlag Weinsäure nachweisbar. Dennoch kann $AgNO_3$ zur Erkennung von Oxalsäure neben Weinsäure gebraucht werden, indem man die Lsg. so verd., daß sie nicht mehr als 1 Proz. Säure enthält; alsdann gibt nur Oxalsäure mit $AgNO_3$ sogleich einen Niederschlag. *S.*

W. Kaupitz. Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und deren Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes[1]). — Vf. hat in gelagertem Himbeerpreßsaft nur schwache Rkk. auf Äpfelsäure und Citronensäure erhalten, während Weinsäure sich im filtrierten Safte leicht nachweisen ließ. In einem Bodensatz wurde Weinsäure und wenig Äpfelsäure, sowie K und Ca erkannt, so daß derselbe in der Hauptsache aus Weinstein bestand. *Tr.*

Thaddée Gladyss in Montrédon bei Marseille. Verfahren zur Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen. [D. R.-P. Nr. 116090][2]). — Die salzsaure Lsg. der Weinrückstände wird mit $NaHSO_3$ allein oder bei Ggw. eines K-Salzes (z. B. KCl) ohne äußere Wärmezufuhr behandelt, oder man fällt zuerst aus der Lsg. mittels Kalk Calciumtartrat und behandelt dann die Lsg. mit oder ohne Zusatz eines K-Salzes bei gewöhnlicher Temperatur mit SO_2. Die beiden Verfahren beruhen auf dem großen Unterschied in der Löslichkeit des Calciumtartrats und des Kaliumbitartrats (3 : 1, eventuell bei Ggw. von Alkalichloriden, besonders KCl, 4 : 1) in *kalten*, SO_2 enthaltenden Fll. *Oett.*

L. Prunier. Allgemeine Beobachtungen bezüglich der Brechweinsteine[3]). — Die Betrachtungen beziehen sich auf eine derzeit noch nicht veröffentlichte Untersuchung von Baudran[4]). — Der gewöhnliche Antimonbrechweinstein wird durch Kochen bereitet. Baudran löst dagegen frisch und kalt gefälltes Antimonoxyd in kalter Weinsäurelsg. und erhält die beiden kristallisierbaren Verbb. $CO_2H-CH(OH)-CH(OSbO)-CO_2H$ und $CO_2H-CH(OSbO)-CH(OSbO)-CO_2H$, von denen die zweite schon von Berzelius erhalten und als neutrales Antimon-

[1]) Pharm. Centr.-H. 41, 347—348. — [2]) Patentbl. 21, 1604. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 101—103. — [4]) Vgl. das folgende Referat.

tartrat angesprochen war. Durch Neutralisieren einer Carboxylgruppe der ersten Verb. mit Kali oder durch Vermischen der zweiten mit 1 Mol. neutralem Kaliumtartrat gelangt man zu einer und derselben, hübsch kristallisierenden Verb. $CO_2H-CH(OSbO)-CH(OH)-CO_2K$ (die gegenseitige Stellung von CO_2H und $CH(OH)$ bleibt dabei unbestimmt), die wegen der Unveränderlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften als Typus dieser Gruppe von Brechweinsteinen anzusehen ist, zu der noch der Arsen- und der Wismutbrechweinstein gehören. Die analytischen Kennzeichen von Sb, As, Bi sind in diesen Verbb. maskiert. Die Rechtsdrehung der Weinsäure wird durch das Sb beträchtlich erhöht, weniger durch Bi, am wenigsten durch As. Weitere gut kristallisierte Weinsäurederivate derselben Art kann man mit Borsäure und den Sesquioxydhydraten erhalten. *S.*

P. Baudran. Über die Brechweinsteine (émétiques [1]). — In den Vorbemerkungen stellt Vf. die Behauptung auf, daß bisher die Brechweinsteine — welche übrigens ganz amorph seien und beim Titrieren mit Kali nicht die erwartete Acidität besäßen — mit „natürlichem" Weinstein dargestellt seien, der nach Landolt die spez. Drehung $[\alpha]_D = +22{,}61^{\circ}$ [2]) besitze. Der synthetische Weinstein habe aber andere physikalische Eigenschaften, besonders sei die spez. Drehung $[\alpha]_D = 13^{\circ}\,20'$ [3]), während die Löslichkeit in W. fast dieselbe sei (in 270 Tln. kaltem, in 22 Tln. sd. W.). Daher erklärten sich auch die Differenzen in den Angaben über die Brechweinsteine; nur die mit künstlichem Weinstein dargestellten hätten unveränderliche Eigenschaften. Für die Antimonbrechweinsteine mache es außerdem einen Unterschied, ob man in der Kälte oder in der Wärme dargestellte Antimonoxyde zu ihrer Gewinnung verwende. — Die Brechweinsteine sind um so beständiger, je weniger es die Hydroxyde RO_2H sind, die zu ihrer Darst. dienen. Diese Gruppe kann entweder durch Neutralisieren, beispielsweise der tartroantimonigen Säure mit Kali, dargestellt werden ($C_4H_5.SbO.O_6 + KOH = C_4H_4.SbOKO_6 + H_2O$) oder durch Vereinigung von Diantimonylweinsäure — Berzelius' neutralem Antimontartrat — mit neutralem Kaliumtartrat: $C_4H_4(SbO)_2O_6 + C_4H_4K_2O_6 = 2\,C_4H_4(SbO)KO_6$. Zu derselben Gruppe gehört auch der Arsen- und Wismutbrechweinstein. Eine zweite Gruppe bildet der Borbrechweinstein, eine dritte bilden die Brechweinsteine der Sesquioxyde von Fe, Cr usw. *I. Kapitel. Wahre Brechweinsteine. Antimonbrechweinstein*, a) mit heiß bereitetem Antimonoxyd und zwar α) mit natürlichem Weinstein nach der offizinellen Vorschrift dargestellt, ist kristallisiert, die spez. Drehung schwankt von $+131^{\circ}\,20'$ bis 140°; β) mit künstlichem Weinstein dargestellt, ist weniger l. (1 : 25 kaltem W.), hat

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 19, 536—574. — [2]) Im Original $22^{\circ}\,61'$! — [3]) Vf. führt keinen Beweis dafür an, daß zu den Bestimmungen von Landolt („Das optische Drehungsvermögen", 2. Aufl., S. 492) bzw. Löwenthal natürlicher Weinstein verwendet ist. Die vom Vf. angegebene merkwürdige Zahl für den künstlichen Weinstein ist durch kein Versuchsmaterial gestützt, auch fehlt — wie bei sämtlichen Angaben der Abhandlung über die Drehungen — die Angabe der Konz. und der Temperatur. Ich habe inzwischen die Drehung von „synthetischem" Weinstein bestimmt mit bei 17° gesättigter Lösung ($c = 0{,}4324$) und $[\alpha]_D^{18} = 21{,}97^{\circ}$ gefunden. Ref.

$[\alpha]_D = + 129^0$ [1]). b) Mit kalt bereitetem Antimonoxyd. Dieses löst sich in natürlicher Weinsteinlsg. vollständig in der Kälte. Drehung des Prod. $= + 134^0 10'$. Mit Weinsäure verbindet es sich zur Diantimonylweinsäure, die mit synthetischem, neutralem Kaliumtartrat den „typischen" Brechweinstein liefert von $[\alpha]_D + = 136^0$ und der Löslichkeit in W. = 1 : 3 bei 100°, 1 : 25 bei 15°. *Tartroantimonige Säuren. Tartrodiantimonige Säure*, $C_4H_4(SbO)_2O_6$, kann nur mit kalt bereitetem Antimonhydroxyd erhalten werden. Sie ist kristallisiert, in W. unverändert l., $[\alpha]_D = + 150^0$. *Tartroantimonige Säure*, $C_4H_5(SbO)O_6 + H_2O$ [2]), mit heiß bereitetem Antimonoxyd dargestellt, ist in W. ohne Dissoziation l., $[\alpha]_D = + 130^0 10'$; mit kalt bereitetem Antimonoxyd wird ein Prod. von denselben chemischen Eigenschaften, aber der konstanten Drehung $[\alpha]_D = + 136^0 40'$ erhalten. *Arsenbrechweinstein*, $C_4H_4(AsO)O_6K + \frac{1}{2} H_2O$ [2]), aus As_2O_3 und natürlichem Weinstein bereitet, zeigt schwankende Drehung $[\alpha]_D = + 21^0 13'$ bis $26^0 40'$. L. in 8 Tln W. Mit Weinsäure vereinigt sich As_2O_3 leicht zu *tartrodiarseniger Säure*, $C_4H_4(AsO)_2O_6$, welche sich mit neutralem Kaliumtartrat zu demselben Arsenbrechweinstein verbindet, kleinen Prismen, l. in 25 Tln. W., $[\alpha]_D = + 22^0 30'$. *Tartroarsenige Säure*, $C_4H_5(AsO)O_6 + H_2O$, aus $\frac{1}{2}$ Mol. As_2O_3 und 1 Mol. Weinsäure bereitet, hat $[\alpha]_D = + 30^0 20'$ und gibt, mit KOH neutralisiert, ebenfalls denselben Brechweinstein. *Wismutbrechweinstein.* Die Prodd. sind verschieden, je nach der Art des angewendeten Wismuthydroxyds. Solches Oxyd, welches durch Zusatz eines Alkalis zu einem Bi-Salz bereitet ist, bedarf auf 1 Mol. $Bi(OH)_3$ zur vollständigen Verb. 3 Moll. Weinstein. Das Prod. $Bi(C_4H_4KO_6)_3 + 3 H_2O$ ist kristallisiert, l. in 13 Tln. kaltem W. und wird von W. allmählich dissoziiert. Das durch Eingießen eines Bi-Salzes in überschüssiges Alkali bereitete Oxyd (BiO_2H?) ähnelt dem $Al(OH)_3$ und verbindet sich leicht mit *einem* Mol. Weinsäure zur *tartrobismutigen Säure* (Bismutylweinsäure), $C_4H_5(BiO)O_6 + H_2O$, mikroskopischen Nädelchen, l. in 228 Tln. W., klar l. in Kalilauge, $[\alpha]_D = + 93^0 40'$. Läßt man diese Verb. mit so viel Kalilauge, als 1 Mol. KOH entspricht, 48 Stdn. stehen und erwärmt dann, so erhält man den *Wismutbrechweinstein*, $C_4H_4(BiO)KO_6 + \frac{1}{2} H_2O$, dessen Kristalle denen des Antimonbrechweinsteins ähneln, l. in 80 Tln. kaltem W., schwerer in heißem. $[\alpha]_D = + 47^0 35'$. Bei 100° verliert er $\frac{1}{2} H_2O$. Durch kaltes oder warmes W. wird er nicht dissoziiert. — Zur Analyse der vorstehend genannten Verbb. wurde außer der gravimetrischen auch die Maßanalyse mittels n-Kalilauge benutzt, wobei Kongorot und Poirrierblau, C4B, als Indicator den Vorzug vor Phtaleïn verdienten. Es wurde ermittelt, daß 1 Mol. $SbO(OH)$, sowie $BiO(OH)$ genau 1 Mol. KOH zur Sättigung verbrauchten. Man kann in derselben Fl. nacheinander die Weinsäure

---

[1]) Die gefundene Zus. stimmte sehr genau zur „berechneten" (Bitartrat de potassium 53,83 Proz., Oxyde d'antimoine 43,71 Proz.; Eau 2,46 Proz). Aus diesen Zahlen, deren Bedeutung außerdem zweifelhaft bleibt, läßt sich keine einfache Formel berechnen. Vf. gibt keine Formel, man weiß daher nicht, wie die „berechnete" Zus. ermittelt ist. Merkwürdig ist, daß die „gefundenen" Zahlen bei diesen und anderen Analysen genau oder fast genau 100,00 Proz. ergeben. Ref. — [2]) Für die Analysen dieser Verbb. gilt das in der vorigen Anmerkung Gesagte.

und das Wismutoxyd bestimmen. — *Manganbrechweinstein.* Die früher beschriebenen Verbb. haben nicht den Charakter eines Brechweinsteins. Der wahre Manganbrechweinstein, $C_4H_4(MnO)KO_6 + {}^1/_2 H_2O$, wurde folgendermaßen gewonnen: Manganhydroxyd, ($Mn_2O_3 + H_2O$), durch Stehen des Hydroxyduls an der Luft erhalten, wird in 1 Mol. neutralem weinsaurem Kali gelöst, was leicht gelingt, und eine Lsg. von 1 Mol. Weinsäure dazugegossen. Der Manganbrechweinstein scheidet sich sofort in kleinen, rosafarbenen Kristallen aus, l. in W. mit saurer Rk. In der Lsg. ist Mn ohne Zusatz von Mineralsäuren durch keine Rk. nachzuweisen. Bei 100° wird er wasserfrei und weiß, $[\alpha]_D = 23° 20'$. *II. Kapitel.* 1. *Borbrechweinstein,* durch Lösen von 1 Mol. $B(OH)_3$ in 3 Moll. Weinstein erhalten, ist kristallisiert, in 14 Tln. kaltem W. l. und hat $[\alpha]_D = + 26° 40'$. Die Eigenschaften der Borsäure sind darin verschleiert. 2. Die Verb. $B(C_4H_4KO_6)_3 + {}^1/_2 H_2O$ scheidet sich sogleich kristallisiert aus, wenn man eine Lsg. von Borsäure in Weinsäure in neutrales Kaliumtartrat gießt. Sie löst sich in 16 Tln. sd. W., $[\alpha]_D = + 20° 50'$. A. zieht keine Spur Borsäure aus. 3. *Borweinsäure,* $B(C_4H_5O_6) + 3 H_2O$[1]), wird durch Lösen von 1 Mol. $B(OH)_3$ in 3 Moll. Weinsäure in schönen prismatischen Kristallen erhalten, ll. in W., $[\alpha]_D = + 26° 30'$. Durch Neutralisieren des einen Carboxyls mit KOH wird das Kaliumsalz 2. erhalten, das bei 100° ${}^1/_2 H_2O$ verliert. *III. Kapitel. Eisenbrechweinstein*[2]). Das nach der französischen Pharmakopöe aus Eisenhydroxyd und Weinstein bei 60° bereitete Präparat ist $C_4H_4(FeO)KO_6$; es verbraucht beim Titrieren nur eine Spur Alkali. Löst man 1 Mol. $Fe(OH)_3$ zusammen mit 3 Moll. (natürlichem) Weinstein in der Kälte, so tritt keine Gasentw. ein (wie beim vorigen Prod.). Durch mehrere Kristallisationen aus sd. W. erhält man die Verb. $(C_4H_4KO_6)_3Fe + {}^1/_2 H_2O$ in gelben Kristallen, ähnlich denen des Weinsteins, l. in 15 Tln. sd. W. $[\alpha]_D$ schwankt von $+ 35°$ bis $+ 56° 20'$ (!). Die Eisenrkk. sind maskiert und erscheinen erst nach Zusatz von Mineralsäure. Löst man $Fe(OH)_3$ in kalter Weinsäurelsg. und gießt in eine kalte Lsg. von neutralem Kaliumtartrat, so bildet sich ein leicht kristallisierendes Salz von derselben Zus. wie das vorstehende, aber weniger l. (in 22 Tln sd. W.), und von der konstanten Drehung $[\alpha]_D = + 45°$. Bei 100° verliert es ${}^1/_2 H_2O$. *Ferriweinsäure,* $(C_4H_5O_6)_3Fe + 5 H_2O$, wird durch Lösen von 1 Mol. $Fe(OH)_3$ in 3 Moll. Weinsäure in der Kälte erhalten. Aus dünnen Schichten der Lsg. rote, zu Rosetten vereinigte Kristalle. Bei 100° verliert die Verb. W. und wird grünlichgelb. Sie verwittert auch bei gewöhnlicher Temperatur und ist dann schwerer l., $[\alpha]_D = + 60°$. Die Lsg. reagiert weder mit KCNS, noch mit $(NH_4)SH$, selbst in alkalischer Lsg. Durch Zusatz von 3 KOH wird das vorstehende Salz erhalten. *Ferriammoniumtartrat*, $[C_4H_4(NH_4)O_6]_3Fe + {}^1/_2 H_2O$, wird analog der Kaliumverb. erhalten. L. in 8 Tln. sd. W., $[\alpha]_D = + 49° 50'$ bis 50°. Durch $(NH_4)SH$ wird seine Lsg. grün gefärbt, KCNS gibt keine Färbung. — *Aluminiumbrechweinstein.* 1 Mol. $Al(OH)_3$ verbindet sich in der Kälte leicht mit 3 Moll. (natürlichem)

[1]) $B(C_4H_5O_6)_3 + 3 H_2O$? Die analytische Zusammenstellung ist unverständlich. Ref. — [2]) Vf. gibt den Verbb. dieser Gruppe die doppelte Formel, indem er von der Formel $R_2(OH)_6$ für Eisenhydroxyd usw. ausgeht.

Weinstein zu $Al(C_4H_4KO_6)_3 + {}^1/_2 H_2O$. Es läßt sich aus sd. W. umkristallisieren, löst sich in 15 Tln. sd. W. und hat $[\alpha]_D = + 26^0 40'$. Dieselbe Verb. entsteht durch Lösen von $Al(OH)_3$ in Weinsäure und Vermischen mit neutralem Kaliumtartrat, nur ist das Prod. schwerer l. (1 Tl. in 25 Tln. sd. W.) und hat $[\alpha]_D = + 23^0 20'$. *Aluminoweinsäure*, $(C_4H_5O_6)_3Al + 3 H_2O$, wird durch Lösen von $Al(OH)_3$ in 3 Moll. Weinsäure erhalten. Prismen, in 1 Tl. W. l., $[\alpha]_D = + 20^0$. Durch Zusatz von KOH entsteht die vorstehende Verb. $[\alpha]_D = + 23^0 30'$. *Chrombrechweinstein*. Die Verbb. $(C_4H_4KO_6)_3Cr + {}^1/_2 H_2O$ und $(C_4H_5O_6)_3Cr + 3 H_2O$ werden wie die Ferriverbb. dargestellt. Die erstere ist entweder grün oder violett, je nachdem das zur Darst. verwendete Chromhydroxyd aus $CrCl_3$ oder Chromalaun dargestellt war, das violette Salz wird beim Erwärmen grün. Beide sind kristallisiert. Löslichkeit in kaltem W. 1 : 200, $[\alpha]_D = + 6^0 40'$ oder $3^0 20'$, je nach der Darst. mit natürlichem oder synthetischem Weinstein. Die *Chromiweinsäure* ist stets violett und bleibt auch so beim Erwärmen, gibt aber mit KOH violettes oder grünes Salz, je nach der Temperatur. Die Säure kristallisiert in Prismen, löst sich in 1 Tl. W. und hat $[\alpha]_D = + 20^0$. Die Rkk. des Chroms sind in sämtlichen Verbb. verdeckt. — *Schlußfolgerungen*. Durch Lösen der in der Kälte bereiteten Sesquioxydhydrate in Weinsäure und Zusatz von neutralem Alkalitartrat erhält man die Brechweinsteine viel bequemer als auf dem gebräulichen Wege und als kristallisierbare Verbb. von konstanter Zus. Die offizinellen Brechweinsteine von B, Fe, Al, Cr sind Gemenge verschiedener Salze, deshalb unkristallisierbar und oft unbeständig. Auf dem oben beschriebenen Wege erhielt man sie als Verbb. $(C_4H_4KO_6)_3R''' + {}^1/_2 H_2O$, die den eigentlichen Brechweinsteinen $C_4H_4(R'''O)KO_6 + {}^1/_2 H_2O$ benachbart sind. *S.*

Fr. Bullnheimer und E. Seitz. Über Kupferoxydalkalitartrate und Fehlingsche Lösung[1]). — Diese II. Mitteilung beschreibt die Darst. der CuO-Alkalimonotartrate durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4%iger Alkalilauge unter Erwärmen bis höchstens 50^0 oder durch etwa einstündiges Digerieren einer konz. neutralen Alkalitartratlsg. mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd auf dem Wasserbad, Versetzen der klaren, tiefblauen Lsg. mit einem Gemische von gleichen Teilen Methyl- und Äthylalkohol — bis die dabei eintretende Trübung eben noch verschwindet — und Eindunsten im Exsiccator über Ätzkali. *Kupferoxydnatriummonotartrat*, $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2 H_2O$; *Kupferoxydkaliummonoracemat*, $C_4H_2O_6CuK_2 + 3 H_2O$; *Kupferoxydlithiummonoracemat*, $C_4H_2O_6CuLi_2 + 4 H_2O$; *Kupferoxydcupriammoniumtartrat*, $C_4H_8O_6N_2Cu_2 + 4 H_2O$. — Bezüglich der Konstitution der Kupferoxydalkalitartrate können sich Vff. nicht entscheiden, ob die Ditartrate als Doppelsalze von einfachen Kupferoxydtartraten und basischen Alkalitartraten zu betrachten sind oder ob das Cu zwischen den beiden Weinsäuremolekülen eine Brücke bildet. Aus diesem Grunde wurden auch analoge Versuche mit *Citronensäure* unternommen und folgende Verb. erhalten: $C_6H_8O_2Cu[CO_2K]_6C_3H_4OK(CO_2K)_3 + 12 H_2O$. Die Frage, warum die Oxysäuren die Fällung des Kupferhydroxyds verhindern.

---

1) Ber. **33**, 817—823.

wird erklärt durch die Annahme einer komplexen *Kupferoxydweinsäure*, die auch schon von Masson und Steele beobachtet ist. *Bl.*

Arthur Rosenheim und Hermann Itzig. Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen. II. Mitteilung[1]). — Durch Auflösen von *Wolframsäure* in heißen, von *Molybdänsäure* in kalten, konz., wäss. Lsgg. neutraler Alkalitartrate und Eindampfen zur Sirupkonsistenz wurden eine Anzahl von wolframweinsauren und molybdänweinsauren Salzen dargestellt und auf das gesteigerte Drehungsvermögen eingehend untersucht. Beide Arten von Salzen erleiden beim Verdünnen ihrer Lsgg. starke Hydrolyse, welche sich in einer raschen Abnahme des Drehungsvermögens äußert. Die festen Salze zeigen durchweg keine gut ausgebildeten Kristallformen, aber eine konstante Zus. *Kaliumwolframtartrat*, $K_2(WO_3)C_4H_4O_6 + 5\,H_2O$. *Natriumwolframtartrat*, $Na_2(WO_3)C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$. *Ammoniumwolframtartrat*, $(NH_4)_2(WO_3)C_4H_4O_6 + H_2O$. *Alkalimetawolframat* bewirkt keine Steigerung der Drehung von Weinsäurelsgg., wohl aber *Parawolframat*. Das Maximum ist erreicht, wenn auf 1 Weinsäureion 2 Alkaliionen vorhanden sind, es ist wesentlich höher als das durch Zusatz von normalem Wolframat erreichte. *Kaliummolybdäntartrat*, $K_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 4\,H_2O$. *Natriummolybdäntartrat*, $Na_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5\,H_2O$. *Lithiummolybdäntartrat*, $Li_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5\,H_2O$. *Magnesiummolybdäntartrat*, $Mg(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5\,H_2O$. *Natriumtetramolybdat* verursacht, zum Unterschied von dem analog zusammengesetzten Natriummetawolframat, ein starkes Anwachsen der Weinsäuredrehung, ebenso das *Bi*- und *Paramolybdat*. *Fa.*

Chr. Ordonneau. Über die Malate und Tartromalate[2]). — Die hier beschriebenen Malate wurden aus dem rohen Calciumtartrat aus den Rückständen der Weindest. ausgezogen, das ein Gemenge von Calciumtartrat und Calciumtartromalat ist, jedoch nur, wenn der Wein von unreifen Trauben stammt. *Nadelförmiges α-Calciumtartromalat*, $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6\,H_2O$ (bei 100° getrocknet). Lufttrocken enthält das Salz 9 bis 10 H_2O. Durch Auskochen des rohen Weinsteins und zwölfstündiges Stehen des Filtrats. Ausbeute 5 bis 6 g pro Liter. Feine mikroskopische Nadeln, schwer l. in W. von 20° (0,27 g in 100 g), viel leichter unter partieller Zers. in sd. W. Auch zu erhalten durch Neutralisieren gleicher Gewichte Weinsäure und Äpfelsäure mit NH_3 und schnelles Ausfällen mit überschüssigem Calciumacetat. Wird durch verd. Essigsäure zers. *α-Calciummalat*, $C_4H_4O_5Ca + 2\,H_2O$, wird aus dem rohen Weinstein durch Kochen mit einer Lsg. von so viel Weinsäure erhalten, als zum Ersatz der Äpfelsäure ausreicht. Man filtriert, setzt zum Filtrat etwas Kalkmilch, so lange noch Calciumtartrat fällt, dann mehr bis neutral, filtriert von abgeschiedenen Verunreinigungen und dampft ein. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,96 Tle., bei 100° 0,68 Tle. *α-Weinäpfelsäure*, $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_5$, kristallisiert aus einer heißen Lsg. von Weinsäure in überschüssiger, gesättigter Äpfelsäurelsg. oder durch Kochen von 10 g Calciummalat mit einer Lsg. von 7,5 g Weinsäure, Filtrieren und Eindampfen. *Calciumbimalat*, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 3\,H_2O$ (bei 100° + H_2O), aus dem rohen Calciumtartrat durch die auf den Gehalt an Calciummalat berechnete Menge verd. H_2SO_4 oder

[1]) Ber. 33, 707—718. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 9—15.

besser aus rohem Calciummalat auf dieselbe Art. Verliert bei 100° $2H_2O$, wird oberhalb 100° weich und gummiartig. Die Löslichkeitsverhältnisse in W. werden genau beschrieben; sie weichen von den von Iwig und Hecht[1]) angegebenen ab. Das beim Eindampfen der wäss. Lsg. sich abscheidende Salz ist *β-Calciummalat*, $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet). Bis zu 80° bleibt eine Lsg. von Calciumbimalat in $^1/_2$ Tl. W. klar, darüber scheidet sie das β-Malat aus. Die Mutterlauge enthält außer Ca-Bimalat freie Äpfelsäure, die mit Weinsäure α-Weinsäure liefert. Löst man Ca-β-Malat in HCl und sättigt mit NH_3, so scheidet sich in 24 Stdn. Ca-α-Malat in klaren Kristallen aus. Ebenso liefert das β-Malat mit verd. H_2SO_4 gewöhnliches Ca-Bimalat. Dagegen vereinigt es sich, frisch bereitet, mit Ca-Tartrat zu einem *tafelförmigen β-Calciumtartromalat*, $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$ (bei 100° getrocknet), welches viel beständiger ist als das nadelförmige α-Tartromalat. *β-Weinäpfelsäure* wurde 1890 in den Kristallisationsgefäßen der Fabrik von Thann unter den Prodd. gefunden. Sie bildet klare, an der Luft unveränderliche Kristalle. Genau mit NH_3 neutralisiert und mit konz. Lsg. von Calciumacetat versetzt, liefert sie das oben beschriebene tafelförmige β-Calciumtartromalat. Scheidet man aus der β-Säure die Weinsäure als saures K-Salz ab, so liefert das Filtrat gewöhnliches Calciumbimalat. Es muß eine β-Äpfelsäure existieren, die in der Säure von Thann enthalten ist, doch hat Vf. sie nicht isoliert. Es werden noch die Schwierigkeiten beschrieben, welche das Vorkommen der Weinäpfelsäure für die Gewinnung der Weinsäure herbeiführt, und eine Methode zur Bestimmung der Äpfelsäure angegeben. *S.*

T. S. Patterson. Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. I[2]). — *Weinsäurediäthylester* hat in verd. wäss. Lsgg. eine viel höhere spez. Drehung als für sich. In Lsgg. mit weniger als 55 Proz. sinkt die Drehung mit steigender Temperatur. In verd. methylalkoh. Lsgg. ist die Drehung ebenfalls beträchtlich, in verd. äthylalkoh. Lsgg. dagegen nur wenig höher als im reinen Ester. In beiden Fällen wächst die Drehung mit steigender Temperatur, und zwar annähernd in demselben Verhältnis wie beim Ester selbst. Bei propylalkoh. Lsgg. ist dieses Verhältnis etwas höher als beim Ester, bei Temperaturen unter 30° zeigen diese Lsgg. keine höhere Drehung. Lsgg. des Esters in Glycerin zeigen bei niedrigen Temperaturen eine wesentlich höhere Drehung als die entsprechenden Mengen des reinen Esters. Das Maximum der Drehung scheint, wie auch bei äthylalkoh. Lsgg., erst bei unendlicher Verd. erreicht zu werden. Mit steigender Temperatur steigt auch durchweg die Drehung, das Wachstumsverhältnis ist in verd. Lsgg. kleiner, in konz. Lsgg. größer als beim reinen Ester. Die Änderung der Drehung scheint mit dem inneren Druck zusammenzuhängen, sie steht in Beziehung zum molekularen Lsg.-Vol. Mit letzterem ändert sich auch die Asymmetrie des Mol., daher der Einfluß der Temperatur. *Fa.*

John E. Bucher. Einwirkung von Jodäthyl auf Weinsäureester und Natriumäthylat[3]). — Entgegen früheren Annahmen ergab sich, daß obige Rk. in absolut alkoh. Lsg. zur Bildung von äthoxylierten Wein-

---

[1]) Bull. soc. chim. 1887, I, S. 403. — [2]) Chem. News **82**, 252. — [3]) Amer. Chem. J. **23**, 70—82.

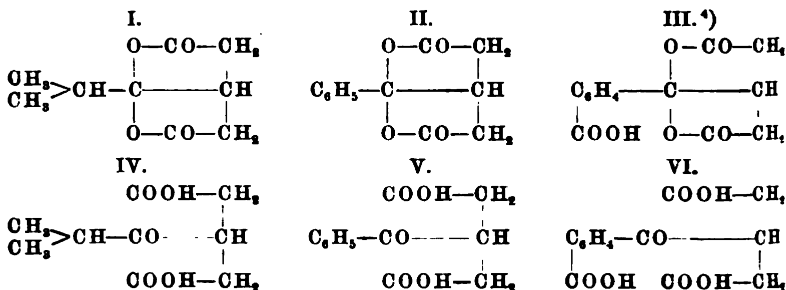
säureestern führt. Auf 1 Mol. *Weinsäurediäthylester* wurden etwa 2 Moll. Jodäthyl und 1 bis 2,2 At. Na angewendet. Bei 1 At. Na entsteht fast ausschließlich der schon von Michael und Bucher[1]) beschriebene *unsymmetrische Diäthoxyweinsäurediäthylester*, $COOC_2H_5 . C(OC_2H_5)_2 . CH_2 . COOC_2H_5$, bei größeren Na-Mengen daneben auch *s-Diäthoxyweinsäurediäthylester*, Sdp.$_{11}$ 133 bis 135°. Die freie *Säure* schm. bei 97 bis 99° und ist optisch-inaktiv. *K-Salz*, $C_2H_2(OC_2H_5)_2(COOK)_2$, sll. in W., optisch-inaktiv. *Ba-Salz*, $C_2H_2(OC_2H_5)_2(COO)_2Ba . 4 H_2O$, l. in etwa 12 Tln. W. von Zimmertemperatur, optisch-inaktiv. Außerdem wurde auch *Hydroxyäthoxybernsteinsäurediäthylester*, $COOC_2H_5 . CH(OC_2H_5) . CH(OH) . COOC_2H_5$, nachgewiesen. Daß die Rk. kompliziert verläuft, geht daraus hervor, daß Weinsäurediäthylester schon mit Na allein in absolut alkol. Lsg. reagiert unter Bildung eines gelbbraunen Salzes. Der durch H_2SO_4 daraus abgeschiedene Ketonester gibt ein *Phenylhydrazon*, welches beim Kochen mit wäss. NaOH und nachherigem Ansäuern eine kristallisierende Verb., wahrscheinlich *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, liefert. *Fa.*

L. J. Simon. Über die Isopyrotritarsäure, ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure[2]). — Durch Erhitzen von Weinsäure (25 kg) mit $KHSO_4$ erhielt Vf. neben Pyrotraubensäure (8 kg, außerdem 1 kg Pyrotraubensäureäthylester[3]) und Pyroweinsäure (700 g des Äthylesters[3]) eine sehr kleine Menge (25 g) einer neuen Säure von der Formel und dem Mol.-Gew., $C_7H_8O_3$, die er wegen ihrer Isomerie mit Pyrotritarsäure *Isopyrotritarsäure* nennt. Sie kristallisiert aus A. in kleinen Prismen, die bei 158° sintern und bei 164° schm. Sie fängt schon bei 110° an sich zu verflüchtigen und sublimiert in weißen Nadeln oder durchsichtigen Blättchen. Sie ist ziemlich l. in heißem W. (1 : 25), ebenso in Ä. und Eisessig. Ziemlich schwache Säure von neutraler Rk. gegen Helianthin, saurer gegen Phtaleïn und Lackmus. Sie fixiert Brom und red. $KMnO_4$, ist also ungesättigt. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_7O_3K + 2 H_2O$, kristallisiert aus der konz. wäss. Lsg. in fettigen Blättchen, sehr l. in W. und A. Seine wäss. Lsg. verhält sich gegen die Farbstoffe alkalisch. Mit $AgNO_3$ gibt es einen gelblichen, gelatinösen Niederschlag, in dem bald Reduktion eintritt, mit Bleiacetat einen weißen, mit Kupferacetat einen hellgrünen Niederschlag. Die Säure gibt in wäss. oder organischer Lsg. eine sehr intensive violette Rk. mit Ferrisalzen, besonders $FeCl_3$, wodurch sie sich von allen anderen Prodd. aus Weinsäure unterscheidet, aber der Salicylsäure sehr ähnlich ist[4]). Wie bei dieser ist die Färbung sehr beständig, verschwindet durch einige Tropfen HCl, erscheint aber beim Verdünnen wieder; Alkalien bewirken einen Umschlag in Orangerot, im Überschuß Fällung von $Fe(OH)_3$. Diese Färbung ist auf das *Ferrisalz der Isopyrotritarsäure*, $(C_7H_7O_3)_3Fe + 2 H_2O$, zurückzuführen, das durch Digerieren einer gesättigten, warmen, wäss. Lsg. der Säure mit $Fe(OH)_3$ und Verdunsten der rotbraunen Lsg.

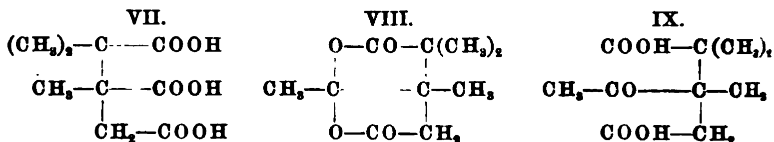
[1]) Ber. 28, 2511; 29, 1792; JB. f. 1895, S. 1213; f. 1896, S. 719. — [2]) Compt. rend. 131, 586—588 u. 618—620. — [3]) Im Laufe des umständlichen Trennungsverfahrens wurde die Esterifizierung gewisser Anteile ausgeführt, daher ist die Ausbeute teilweise in Estern angegeben. — [4]) Vf. hält eine Verwechslung damit bei Weinuntersuchungen für möglich (vgl. Ferreira da Silva, Bull. soc. chim. [3] 23, 795; dieser JB., S. 598).

im Vakuum in kleinen dunkelroten Kristallen erhalten wurde. Es bildet einen sehr empfindlichen Indicator für die Acidimetrie, der Umschlag in Violettrot bzw. Gelb ist sehr scharf. Der Unterschied von Salicylsäure besteht darin, daß letztere vorstehendes Eisensalz violett färbt und sogar unter Anwendung desselben als Indicator titriert werden kann, während freie Isopyrotritarsäure die Färbung ihres Ferrisalzes nicht ändert. Die neue Säure kann als Reagens auf Ferrisalze benutzt werden (Empfindlichkeit in neutraler Lösung $^1/_{100000}$). Das Prod. der Einw. von Brom oder $KMnO_4$ zeigt die Fe-Rk. nicht, ebensowenig Pyrotritarsäure, reine Pyroweinsäure oder deren Ester, reine Pyrotraubensäure. Jedoch zeigt sie sich bei letzterer, wenn sie einige Augenblicke gekocht wird ($3\,C_3H_4O_3 = C_7H_8O_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$ [1]). Vf. ist geneigt, die neue Säure für eine Dihydrooxybenzoësäure, $C_6H_4H_2(OH)CO_2H$, zu halten. S.

Rudolph Fittig. Über Dilactone [2]). — Erste Abhandlung. *Synthese von Ketodilactonen durch Einw. von Säureanhydriden auf die Na-Salze dreibasischer Säuren.* Der Bericht über die vorläufige Mitteilung [3]) ist durch folgendes zu ergänzen. Auch das Isobuttersäure-, Benzoësäure- und Phtalsäureanhydrid geben beim Erwärmen mit tricarballylsaurem Natron die *Ketolactone* (I, II, III) der *β-Isobutyrylglutarsäure* (IV), *β-Benzoylglutarsäure* (V) und *β-Phtaloylglutarsäure* (VI).

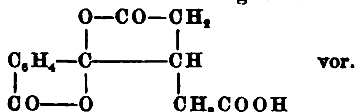


Der früher gegebenen Erklärung für die Bildung der Ketodilactone (zunächst erfolgende Acetylierung der Tricarballylsäure an deren CH-Gruppe) scheint zu widersprechen, daß auch die Camphoronsäure (VII), welche eine solche Gruppe nicht enthält, mit Essigsäureanhydrid das *Ketodilacton* (VIII) einer *β-Acettrimethylglutarsäure* (IX) liefert.



---

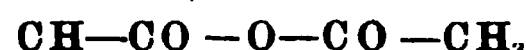
[1]) Ein experimenteller Beleg für diese Gleichung wird nicht gegeben. Ref. — [2]) Ann. Chem. 314, 1—16. — [3]) Ber. 30, 2145; JB. f. 1897, S. 1282. — [4]) Der Verf. zieht diese Formel der zweiten möglichen

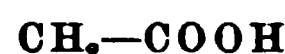


vor.

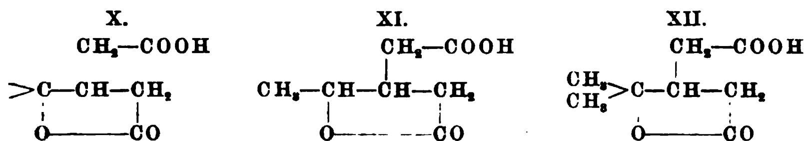
Vf. hält daher die Erklärung für befriedigender, daß sich zuerst ein gemischtes Säureanhydrid, z. B. aus Essigsäureanhydrid die Verb.



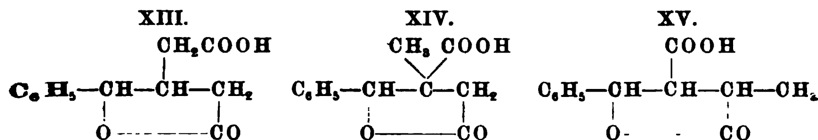




bildet, welches gemäß der punktierten Linie CO_2 abspaltet, worauf die entstehende Ketonsäure in das Ketodilacton übergeht. — Alle vom Vf. dargestellten Ketodilactone kristallisieren schön, sind schwer l. in kaltem W. und Ä., viel leichter in Chlf. Starke Basen verwandeln sie schnell in Salze der Ketonsäuren, die auch leicht zu isolieren sind. Durch W. erleiden sie diese Umwandlung erst in der Wärme, und zwar so langsam, daß sie ohne große Verluste aus sd. W. umkristallisiert werden können. Die bei 60 bis 70° bereitete wäss. Lsg. des Ketodilactons der Acettrimethylglutarsäure reagiert noch völlig neutral. Die Umwandlung durch W. ist auch beim Sieden niemals vollständig, sondern erreicht eine Grenze. Die freien Ketonsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur meistens beständig; für sich erhitzt oder beim Abdampfen ihrer Lsgg. gehen sie unter Wasserabspaltung in die Dilactone zurück, doch ist das Verhalten der einzelnen verschieden. Einigermaßen gut charakterisierte Phenylhydrazone geben sie nicht. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Ketonsäuren mit Ausnahme der Benzalacet- und der Acettrimethylglutarsäure zu Lactonsäuren red., welche Vf. *Lactonessigsäuren* nennt. Dieselben enthalten alle die Gruppe (X), die einfachste ist die aus der Acetglutarsäure entstehende Säure (XI). Auch die *Terpenylsäure* (XII) gehört hierher und ist nun leichter darstellbar geworden.



Wie die Paraconsäuren liefern die Lactonessigsäuren zwei Klassen von Salzen; aus den durch Spaltung des Lactonringes entstandenen läßt sich die Säure ebenfalls nicht isolieren. Die *Phenylbutyrolactonessigsäure* (XIII) gibt bei trockener Dest., wenn auch nicht in glatter Rk. dieselbe *Methylphenylisocrotonsäure* und dasselbe *Methylnaphtol* wie die aus brenzweinsaurem Na und Benzaldehyd erhaltene *β-Methylphenylparaconsäure*. Damit ist bewiesen, daß diese (XIV) und die isomere *α*-Säure (XV) die früher [1]) angenommene Konstitution besitzen, d. h. *α*- das CH_3 am *α*-, *β* am *β*-Kohlenstoff enthält:



[1]) Fittig, Penfield und Liebmann, Ann. Chem. **216**, 119 und **255**, **257**; JB. f. 1882, S. 969; f. 1890, S. 1482.

Die Darst. der erforderlichen Tricarballylsäure geschah durch Reduktion von Aconitsäure mit Natriumamalgam. Die vom Hg abfiltrierte Fl. wird mit HCl übersättigt, zur Trockne verdampft und die trockene Masse mit Ä. erschöpft. Die Aconitsäure wurde bereitet durch Kochen von Citronensäure mit verd. H_2SO_4, Abkühlen, Verdünnen mit dem gleichen Vol. W. und Ausschütteln mit Ä. [1]). S.

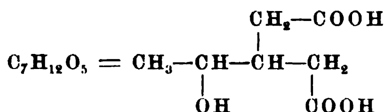
Rudolph Fittig und Ernst Roth. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium [2]). — Zur Darst. des hierbei entstehenden *Ketodilactons der β-Acetglutarsäure*, $C_7H_8O_4$, wird am besten 1 Mol. tricarballylsaures Natrium mit $1^1/_2$ Mol. Acetanhydrid 35 bis 40 Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Die erkaltete Masse wird schnell gepulvert und mit Chlf. extrahiert. Die Verb. ist identisch mit der von Emery [3]) aus β-Acettricarballylsäureester mit HCl bereiteten. Sie schm. bei 99°. Sie ist wl. in kaltem W., A., Methylalkohol, Ä., Chlf. (l. in heißem), unl. in P. Ä., CS_2. Das Verhalten gegen W. entspricht den allgemeinen Angaben, durch fünfstündiges Kochen damit kann das Lacton fast vollständig in Säure verwandelt werden, beim Verdampfen der Lsg. bleibt wesentlich wieder Lacton zurück. Die *β-Acetglutarsäure*, $C_7H_{10}O_5 = CH_3{-}CO{-}CH(CH_2{-}COOH)_2$, hat Emery noch nicht rein erhalten. Läßt man die aus dem Ca-Salz durch Ansäuren und Ausziehen mit Ä. erhaltene Lsg. freiwillig verdunsten, so bleibt schon ein Gemisch von Säure und Ketodilacton zurück, das man pulvert und mit absolutem Ä. auszieht. Hierbei geht nur wenig Lacton in Lsg., das man durch Zusatz von Ligroin zur Lsg. vollends entfernt. Dagegen läßt sich die Säure aus wäss. Lsg. wegen Lactonbildung nicht rein erhalten. Reine β-Acetglutarsäure schm. bei 58°, ist ll. in W., weniger in Ä. und Chlf., unl. in Ligroin. Das *Baryumsalz*, $C_7H_8O_5Ba + 3H_2O$, wurde mittels Barytwasser dargestellt. Es kristallisiert aus der stark eingeengten Lsg. in harten Warzen, ll. in W., wl. in A. Es verwittert und wird bei 120° wasserfrei. Aus der zu weit abgedampften Lsg. fällt ein Salz aus, das sich nur in viel W. wieder löst. *Calciumsalz*, $C_7H_8O_5Ca + 3H_2O$, kristallisiert leicht in schönen Drusen, ll. in W. Verwittert langsam. *Silbersalz*, $C_7H_8O_5Ag_2$; in heißem W. ziemlich ll. und daraus kristallisierbar. Die durch Erwärmen des Dilactons mit Anilin erhaltene Verb. schmolz, durch Umkristallisieren aus W. oder Methylalkohol gereinigt, bei 149° (nach Emery 153 bis 154°). — Durch Behandlung des Ketodilactons im CO_2-Strome mit Natriumamalgam, Ansäuren und Ausziehen mit Ä. wird die *Valerolactonessigsäure*,

```
                              CH2—COOH
                               |
C7H10O4 = CH3—CH—CH—CH2
                 |         |
                 O  ———CO
```

gewonnen, die, aus Chlf. umkristallisiert, zu Warzen vereinigte Nädelchen vom Smp. 84° bildet, ll. in W., A. und heißem Chlf., weniger in Ä. und und kaltem Chlf., unl. in CS_2 und Ligroin. *Baryumsalz*, $(C_7H_9O_4)_2Ba$.

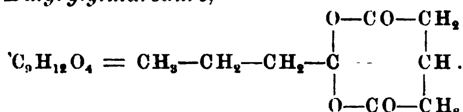
[1]) Vgl. Hentschel, J. pr. Chem. [2] 35, 205; JB. f. 1887, S. 1780. — [2]) Ann. Chem. 314, 16—28; vgl. den vorangehenden Artikel. — [3]) Ann. Chem. 295, 94; JB. f. 1897, S. 1280.

mit $BaCO_3$ dargestellt. Amorph, in W. leicht, in absolutem A. spurenweise l. *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_4)_2Ca + 2 H_2O$, kristallisiert aus W. sehr leicht in Säulchen, wl. in kaltem, ll. in heißem W., spurenweise in absolutem A. *Silbersalz*, $C_7H_9O_4Ag$, scheidet sich aus heißer wäss. Lsg. mikrokristallinisch ab. Die Salze der zweibasischen *Oxyäthylglutarsäure*,



werden durch Kochen der Valerolactonessigsäure mit starken Basen erhalten. *Baryumsalz*, $C_7H_{10}O_5Ba$, scheidet sich aus der stark konz. warmen Lsg. in feinen Nädelchen aus, sonst amorph. Ll. in W., unl. in A. *Calciumsalz*, $C_7H_{10}O_5Ca$, nur amorph zu erhalten. In heißem W. schwerer l. als in kaltem, in A. unl. *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, in heißem W. nur wenig löslicher als in kaltem, aber daraus kristallisierbar. Die aus den Salzen frei gemachte Säure geht sogleich in die Lactonsäure zurück. S.

R. Fittig und Tom Guthrie. Einwirkung von Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium [1]). — 1. *Ketodilacton der β-Butyrylglutarsäure*,

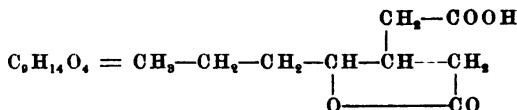


Die Darst. geschah analog der des Ketodilactons der β-Acetglutarsäure [2]). Das Rohprod. wird zur Entfernung unveränderten Anhydrids nochmals mit Ligroin gewaschen. Kristallisiert aus Chlf. in schönen Nadeln vom Smp. 55°, ll. in Chlf., A., Bzl., weniger in W., Ä., sehr schwer in CS_2, unl. in Ligroin. Gegen W. verhält sich die Verb. ganz wie das niedere Homologe. *β-Butyrylglutarsäure*, $C_9H_{14}O_5 = C_3H_7{-}CO{-}CH(CH_2COOH)_2$. Wird aus dem Lacton bequemer als durch Kochen mit W. durch Bereitung des Ca-Salzes, Zusatz von überschüssiger HCl und Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Schöne Säulen oder Tafeln des monoklinen Systems ($\beta =$ etwa 58° 30′), ll. in W. und A., ziemlich leicht in Ä., Chlf., kaum l. in Bzl., unl. in P.Ä. Kristallform und optisches Verhalten sind näher beschrieben. Die Säure schm. bei 88°, erstarrt und schm. wieder erhitzt schon etwas niedriger bei 73 bis 77° (H_2O-Abspaltung); bei längerem (zweistündigem) Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umwandlung ins Lacton vollständig. In W. oder verd. HCl gelöst, läßt sich die Säure dagegen unverändert kochen. Das aus dem Lacton mit $Ba(OH)_2$ dargestellte *Baryumsalz*, $C_9H_{12}O_5Ba + 2H_2O$, wird durch Eindampfen seiner Lsg. auf dem Wasserbade in schönen Kristallen erhalten. In der Wärme etwas weniger l. als in der Kälte. *Calciumsalz*, $C_9H_{12}O_5Ca + 2^1/_2H_2O$, wie das Ba-Salz dargestellt und von analogem Verhalten. Das *Silbersalz*, $C_9H_{12}O_5Ag_2$, ein weißer Niederschlag, wird

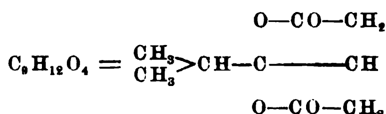
---

[1]) Ann. Chem. **314**, 40—58. — [2]) Siehe den vorangehenden Artikel. Die Ausbeute beträgt höchstens 20 Proz. der berechneten, also viel weniger als bei jener (42,6 Proz.).

durch Abkühlen seiner heißen, wäss. Lsg. körnig erhalten. *Heptolactonessigsäure*



wird aus dem Lacton nur schwer durch wiederholte Behandlung mit W. und stark überschüssigem Natriumamalgam erhalten. Sie bleibt lange flüssig und kristallisiert erst nach längerem Trocknen bei 100° und Stehen im Vakuum. Aus der mit P. Ä. bis zur Trübung versetzten Lsg. in Ä. oder Chlf. scheiden sich auf Zusatz fester Säure Rosetten schöner Nadeln aus. — Langsam gebildete Kristalle sind monoklin ($a : b = 1{,}5443 : 1$; $\beta = 78^0\, 56'$), Form und optisches Verhalten ist genau beschrieben; hygroskopisch. Smp. 53°. Ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., schwerer in W. und CS_2, unl. in Ligroin. *Salze der Lactonsäure*, mit den Carbonaten dargestellt. *Calciumsalz*, $(C_9H_{13}O_4)_2Ca + 2\,H_2O$; schöne Nadeln, in heißem W. bedeutend leichter l. als in kaltem, in A. sehr schwer l. Schm. bei 100° im Kristallwasser und ist dann schwer zu entwässern. *Barymsalz*, $(C_9H_{13}O_4)_2Ba$, nicht kristallisierbar. In 95 %igem A. ziemlich ll. *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_4Ag$, kristallisiert aus heißem W. körnig. *Salze der zweibasischen Oxysäure*. Der Lactonring wird nur durch sehr langes Kochen mit Barytlsg. (mit Kalkmilch nicht vollständig) gesprengt. Die freie Säure ist nicht zu erhalten, sondern geht in die Lactonsäure zurück. Das *Calciumsalz*, $C_9H_{14}O_5Ca$, in kaltem W. viel leichter l. als das der Lactonsäure, in A. unl. *Barymsalz*, $C_9H_{14}O_5Ba$, durch Verdunsten im Exsiccator erhalten, ist ll., in A. unl. Die kalt gesättigte Lsg. scheidet beim Erwärmen ein Salz ab, das nur sehr schwer wieder in Lsg. geht. *Silbersalz*, $C_9H_{14}O_5Ag_2$, in kaltem und heißem W. sehr schwer l. Niederschlag. — 2. *Ketodilacton der β-Isobutyrylglutarsäure*.



wurde analog der normalen Verb. dargestellt. Ausbeute nur 9 Proz. der berechneten. Kristallisiert ebenfalls aus der mit Ä. versetzten Lsg. in Chlf. in schönen Nadeln vom Smp. 90°, ll. in A., Chlf., Bzl., in Ä. etwas schwerer als die normale Verb., schwer in W., sehr schwer in CS_2. Die kalte wäss. Lsg. reagiert neutral; beim Erwärmen mit W. verhält es sich wie die vorigen Ketodilactone. *β-Isobutyrylglutarsäure*, $C_9H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH{-}CO{-}CH(CH_2{-}COOH)_2$, aus dem Ca-Salz dargestellt, scheidet sich aus der mit Ligroin versetzten äth. Lsg. in derben Kristallen ab. Smp. 99° unter partieller Verwandlung in das Lacton. Im Vakuum und beim Verdunsten der wäss. Lsg. beständig. Ziemlich ll. in W., A., Ä., schwerer in Chlf., sehr schwer in Bzl., unl. in CS_2, P. Ä. Die langsam gebildeten schönen tafelartigen Kristalle sind monoklin. $a : b : c = 1{,}5927 : 1 : 2{,}5159$; $\beta = 81^0\, 6'$. Form und optisches Verhalten werden genau beschrieben. Ihre *Salze* werden aus dem Lacton schnell durch Kochen mit Basen, aber auch mit Carbonaten gebildet. *Barymsalz*, $C_9H_{12}O_5Ba + 2\,H_2O$, kristallinisch, ll. in W., besonders

in heißem, unl. in A. Das *Calciumsalz*, $C_9H_{12}O_5Ca$, ist besonders charakteristisch. Beim Verdunsten der konz. Lsg. kristallisiert es mit $3H_2O$, ziemlich ll., in A. unl. Die kalt gesättigte Lsg. scheidet bei 70 bis 80° Blättchen des *wasserfreien* Salzes aus, die sich beim Abkühlen wieder lösen. *Silbersalz*, $C_9H_{12}O_5Ag_2$, ist auch in heißem W. schwer l. *S.*

A. Haller und G. Blanc. Synthese des *αα*-Dimethyl-*β*-cyantricarballylsäureesters und der *αα*-Dimethyltricarballylsäure [1]). — Obwohl Baeyer [2]) die Konstitution der aus Terpenderivaten entstehenden Dimethyltricarballylsäure festgestellt hat, hielten Vff. doch eine Bestätigung durch die Synthese für wünschenswert. Sie erreichten diese folgendermaßen: Bromisobuttersäureester kondensiert sich mit Natriumäthylat und Cyanbernsteinsäureester durch Kochen in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler bis zum Aufhören der alkalischen Rk. zu *αα-Dimethyl-β-cyantricarballylsäureester*, $(CH_3)_2C(COOAe)-C(CN)COOAe-CH_2-COOAe$, einer etwas dicklichen Fl. von schwachem Knoblauchgeruch und $Sdp._{21}$ 205 bis 206°. Kocht man denselben 30 Std. lang mit dem dreifachen Gew. 10%iger HCl, so bilden sich gleichzeitig zwei Prodd.: 1. *αα-Dimethyltricarballylsäure*, $(CH_3)_2C(COOH)-CH(COOH)-CH_2-COOH$, kleine Kristalle vom Smp. 155°, ll. in W., A., Ä., weniger in Chlf. Sie gibt beim Kochen mit Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. 2. Das *Imid* derselben Säure, $(CH_3)_2$

┌—NH—┐

$-C(CO)-CH-(CO)-CH_2COOH$, ist eine einbasische Säure, die in schönen durchsichtigen Prismen vom Smp. 182 bis 183° kristallisiert, wl. in kaltem W., ll. in heißem. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt es in NH_3 und sehr reine Dimethyltricarballylsäure, die nun den von Jagelki [3]) angegebenen Smp. 157 bis 158° zeigt. *S.*

J. Frank Bottomley und W. H. Perkin jr. Kondensation von Formaldehyd mit Malonester und Synthese der Pentamethylen-1, 2, 4-tricarbonsäure [4]). — Obige Kondensation liefert unter bestimmten Bedingungen (96 g Ester, 30 g 40proz. Formaldenyd, 1,5 g Diäthylamin) eine gute Ausbeute an *Pentanhexacarbonsäure-Hexaäthylester*, $CH(COOC_2H_5)_2.CH_2.C(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln, Smp. 53 bis 55°, $Sdp._{15}$ 254 bis 256°. Der Ester gibt bei der Hydrolyse mit HCl *Pentantricarbonsäure*, $CH_2(COOH).CH_2.CH_2.CH(COOH).CH_2.CH_2(COOH)$, Smp. 113 bis 114,5°, *Ag-Salz* weißer, amorpher Niederschlag, beim Kochen mit Baryt-W. einen dicken Sirup gebend, welcher beim Erhitzen auf 240° CO_2 verliert und *Glutarsäure* hinterläßt. Wahrscheinlich entstehen als Zwischenprodd. Propantetracarbonsäure und Methylenmalonsäure. Versuche, den Pentanhexacarbonsäureester durch Einw. von C_2H_5ONa und Methylenjodid auf seine Dinatriumverb. in *Hexamethylenhexacarbonsäureester* überzuführen, lieferten nur *Paramethylenmalonsäureester*, Smp. 148 bis 150° (s. u.). Dagegen ergab die Dinatrium-Verb. bei der Einw. von Br und nachheriger Hydrolyse durch BaO *Pentamethylenhexacarbonsäure*,

$C(COOH)_2.CH_2.C(COOH)_2.CH_2.C(COOH)_2$, farblose Kristalle, Smp.

[1]) Compt. rend. 131, 19—21. — [2]) Ber. 29, 2775; JB. f. 1896, S. 1564. — [3]) Ber. 32, 1509; JB. f. 1899, S. 2005. — [4]) Chem. Soc. J. 77, 294—309; vgl. Haworth und Perkin, Chem. Soc. J. 73, 330; JB. f. 1898, S. 1060.

210 bis 212° (Zers.). Das *Ag-Salz* ist explosiv. Auf demselben Wege ließ sich *Pentamethylentricarbonsäure-Trimethylester*, $CH(COOCH_3).CH_2.CH(COOCH_3).CH_2.CH(COOCH_3)$, gewinnen, als ein Öl vom $Sdp._{12}$ 164 bis 166°. Die freie Säure läßt sich durch wiederholte Kristallisation aus konz. HCl in zwei Isomere zerlegen. Die *trans-Pentamethylentricarbonsäure* schm. bei 127 bis 130°, ihr *Ca-Salz* ist in kaltem W. l. und fällt beim Kochen der Lsg. aus. Die *cis-Pentamethylentricarbonsäure* schm. bei 146 bis 148°, ihr *Ca-Salz* ist in kaltem W. unl. Erhitzt man sie auf 150 bis 160°, so verliert sie W. und geht in die *Anhydro-cis-pentamethylentricarbonsäure*, $CH(COOH).CH_2.CH.CO.O.CO.CH.CH_2$, Smp. 215 bis 217°, über. Letztere läßt sich direkt aus dem rohen Säuregemisch durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. — Die Kondensation von Formaldehyd und Malonester liefert unter anderen, als den eingangs erwähnten Bedingungen (96 g Ester, 45 g Aldehyd, 1,5 g Diäthylamin) als Hauptprod. ein Polymeres des Methylenmalonesters, den *Paramethylenmalonsäure-Diäthylester* [1]), in Form eines farblosen, kristallinischen Pulvers vom Smp. 154 bis 156°. Bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH gibt er ausschließlich *cis-Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure* [1]), $CH(COOH).CH_2.CH(COOH).CH_2$, vom Smp. 131 bis 132°, der einzige Fall der Synthese eines Viererrings durch Polymerisation einer ungesättigten Substanz. Wahrscheinlich bildet sich zunächst *Methylenmalonsäure*, $CH_2:C(COOH)_2$, welche für sich nicht existenzfähig, sich sofort zur Tetramethylendicarbonsäure polymerisiert. Ihr *Diäthylester* dagegen, welcher, wie schon früher gezeigt, bei der Dest. des Paraesters entsteht, polymerisiert sich ausschließlich zu dem hornartigen *Metamethylenmalonester*, auch wenn die Fl. mit einem Kriställchen des Paraesters geimpft wird. Durch Verunreinigungen scheint übrigens die Polymerisation zurückgehalten zu werden, eine Probe vom $Sdp._{30}$ 110 bis 120° blieb 14 Tage lang flüssig. Auch der hornartige Metaester zerfällt bei der Dest. in den einfachen *Methylenmalonester*, Sdp. 204 bis 210°. Verseift man letzteren, ehe er Zeit zur Polymerisation hat, mit alkoh. KOH, so entsteht, wie aus dem Paraester, cis-Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure, Smp. 132 bis 134°, Sdp. 250 bis 270°. *Fa.*

M. Conrad. Über Oxaldialkylacetessigester [2]). — Vf. hat die von W. Wislicenus [3]) angegebene Synthese von Oxalessigsäure usw. auch bei Dialkylacetessigester angewendet. Beschrieben werden neu: *Oxaldimethylacetessigester*, $C_{10}H_{14}O_6$, Sdp. 270 bis 278°, Ca-, Co-, Ni-, Cu-, NH_4-Salze; *Aniloxaldimethylacetessigester*, $C_{16}H_{19}NO_5$, Smp. 81°, *Oxaldimethylacetessigesteroxim*, $C_{10}H_{15}O_6N$, Sm. 91°, *Oxaldimethylacetessigsäure*, $C_8H_{10}O_6$, Sm. 180°, *Monobromoxaldimethylacetessigester*, Cu-Verb., *Thiazylverb.*, $C_{11}H_{14}O_5N_2S$, Smp. 138°, *Oxaldiäthylacetessigester*, $C_{14}H_{22}O_6$, *α,α-Diäthylacetondicarbonsäureester*, $C_{13}H_{22}O_5$, Sdp. 275 bis 285°. *Bl.*

[1]) Vgl. Haworth und Perkin, a. a. O. — [2]) Ber. **33**, 3432—3438. — [3]) Ann. Chem. **246**, 306 und **285**, 1; vgl. JB. f. 1888, S. 1697; f. 1895, S. 1140.

William Küster. Über die Konstitution der Hämatinsäuren[1]. — Nach den Untersuchungen, welche in mehr ausführlicher Form an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, ist die bisherige zweibasische *Hämatinsäure*, $C_5H_7{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}NH$, $-COOH$, als Imid der dreibasischen Hämatinsäure aufzufassen; die Hämatinsäuren werden sich voraussichtlich von einer carboxylierten Methyläthylmaleïnsäure ableiten lassen. *Bl.*

Emil Fischer und Otto Ruff. Über die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose[2]. — Den Abbau der (*d*- und *l*-) *Gulonsäure* zu (d- und l-) Xylose bewirken Vff., indem sie das Gulonsäurelacton in das Ca-Salz überführen und mit Ferriacetat und Wasserstoffperoxyd kochen. Es bildet sich unter CO_2-Entw. und Abscheidung von Ca-Oxalat und Ferrihydroxd *d*- bzw. *l-Xylose*. Der Übergang der Xylose zu Lyxose wird hergestellt durch Umlagern der *Xylonsäure*. Aus der Lyxose entstehen dann durch Addition von Blausäure und entsprechende Behandlung *d-Galactonsäure* und *d-Talonsäure*; erstere wurde durch ihr Phenylhydrazid und die Überführung in Schleimsäure, letztere durch ihr Brucinsalz identifiziert. *d-Xylose*, $C_5H_{10}O_5$, Smp. 143°. *dl-Xylose*, $C_5H_{10}O_5$, Smp. 129 bis 131°. *Bl.*

Carl Neuburg. Zur Kenntnis der Glucuronsäure. I.[3]. — Die Untersuchung bringt genaue Angaben über die Darst. der *Glucuronsäure* und ihres Lactons, welche als Prodd. des tierischen Stoffwechsels neuerdings das Interesse der Physiologen erregten. Zur Trennung des Glucuronsäurelactons von den Zuckerarten empfiehlt Vf. das Thiosemicarbazid, zur Trennung der freien Säure von den Zuckern das Cinchoninsalz, zum Nachweis der Glucuronsäure die p-Bromphenylhydrazinverb. *Glucuronthiosemicarbazon*, $C_7H_{11}O_5N_3S$, Smp. 223°. *Glucurondiphenylhydrazon*, $C_{18}H_{18}O_5N_2$, Smp. 150°, *Glucuron-p-bromphenylhydrazon*, $C_{12}H_{13}O_5N_2Br$, ist ebenso wie das *Glucuronoxim*, $C_6H_9O_6N$, Smp. 151°, inzwischen von Giemsa beschrieben worden. Aus dem Oxim entsteht beim Eintragen in sd. Essigsäureanhydrid das noch nicht analysenrein tetraacetylierte Halbnitril der d-Zuckersäure. *Cinchoninsalz*, $C_6H_{10}O_7 . C_{19}H_{22}N_2O$, Smp. 204°; *Chininsalz*, $C_6H_{10}O_7 . C_{20}H_{24}N_2O_2$, Smp. 180°, *Brucinsalz*, $C_6H_{10}O_7 . C_{23}H_{26}N_2O_4$, Smp. 200°. *Bl.*

G. Giemsa. Über einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons[4]. — Auf Glucuronsäurelacton läßt Vf. Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin, Benzylphenylhyrazin, Bromphenylhydrazin einwirken und erhält: *Glucuronoxim*, $C_6H_9O_6N$, Smp. 149° (unter Zers.), *Semicarbazon*, $C_7H_{11}O_6N_3$, Smp. 188° (unter Zers.), *Benzylphenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_5N_2$, Smp. 141° (unter Zersetzung), *Bromphenylhydrazon*, $C_{12}H_{13}O_5BrN_2$, Smp. 142° (unter Zers.), *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, Smp. 160°. *Bl.*

G. Denigès. Über die Oxydation von Citronensäure und Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat[5]. — Gießt man eine auf 15° abgekühlte Lsg. von 10 g *Citronensäure* in 20 g w. W. in eine ebenso bereitete Lsg. von 3 g $KMnO_4$ in 100 g W., wobei die Temperatur nicht über 30

[1]) Ber. 33, 3021—3025. — [2]) Daselbst, S. 2142—2147. — [3]) Daselbst, S. 3315—3323. — [4]) Daselbst, S. 2996—2998. — [5]) Compt. rend. 130, 32—35.

bis 35° steigen darf, so bildet sich unter Bräunung und CO_2-Entw. *Acetondicarbonsäure*; denn gießt man nach einigen Stunden das gelbliche Filtrat in eine kochende Lsg. von $HgSO_4$, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, aus dem durch Zers. mit H_2S und Schütteln mit Ä. Acetondicarbonsäure erhalten wird. Nicht in dieser Weise isoliert, zers. sich die in der Reaktionsmischung enthaltene Säure bald unter Entw. von CO_2. Läßt man das im größeren Maßstabe dargestellte Reaktionsgemisch 4 bis 5 Tage stehen, so scheiden sich an den Gefäßwandungen Kristalle von *Manganoxalat* aus, und zwar teils sechseckige, (oktaëdrische) von $C_2O_2Mn + 2H_2O$, teils prismatische von $C_2O_2Mn + 3H_2O$. — *Äpfelsäure* wird bei vorsichtiger Behandlung mit $KMnO_4$ zunächst zu *Oxalessigsäure* oxydiert, die man durch die charakteristische Fällung mit heißer Mercuriacetatlösung nachweisen kann; in der Wärme zeigt sich dagegen Aldehydgeruch. Fügt man zu einer selbst sehr verd. Lsg. von Äpfelsäure $^1/_{10}$ ihres Vol. einer 5%igen Lsg. von Mercuriacetat und 1 ccm Eisessig, filtriert nötigenfalls, erhitzt zum Sieden und tropft nach Entfernung des Feuers eine 2%ige Permanganatlösung zu, so entsteht sogleich der oben erwähnte weiße Niederschlag. Man kann so noch 0,05 g Äpfelsäure in 1 Liter Lsg. erkennen. Bei beiden Säuren erstreckt sich die Oxydation demnach zunächst auf die alkoh. Gruppe. *S.*

K. Andrlik. Über die Citronensäure im Saturationsschlamm [1]). — Vf. hat im Saturationsschlamm außer Oxalsäure noch *Citronensäure* und *Tricarballylsäure* nachgewiesen. Zur Bestimmung der Citronensäure werden 200 bis 250 g des Saturationsschlammes mit Sodalsg. gekocht, dann fällt man Oxalsäure aus dem Filtrat nach dem Ansäuren mit Essigsäure durch $CaCl_2$ und bekommt die Citronensäure als Ca-Salz. Vf. hat zwischen 0,16 und 1,21 Proz., im Mittel 0,7 Proz. Citronensäure gefunden. Es fragt sich, ob die Citronensäure selbst in verschiedenen Mengen im ursprünglichen Safte schon vorhanden ist, oder ob nicht die Arbeitsweise von Einfluß auf ihre Abscheidung bei der Saturation ist. *Bsch.*

L. Milch. Über die Kristallform des Desoxalsäureesters [2]). — Lothar Meyer hat den *Desoxalsäureester* als monosymmetrisch, E. Schumacher aber denselben als asymmetrisch bezeichnet. Vf. fand bei seiner Untersuchung die Annahme Schumachers bestätigt. *Tr.*

Arthur Michael. Zur Kenntnis der Natriumacetessigestersynthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats [3]). — Die Arbeit enthält neben sehr vielen theoretischen Betrachtungen, welche sich auszugsweise kaum wiedergeben lassen, Polemisches gegen J. Wislicenus, Frankland, Claisen und Lowman. Der experimentelle Teil bringt eine neue Methode zur Darst. von *Pentan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester*, $C_{17}H_{28}O_8$, Sdp.$_{13,5}$ 197°, welcher unter CO_2-Abspaltung zu *Äthyltricarballylsäure*, $C_8H_{13}O_6$, Smp. 155 bis 157°, verseift wird. (Auwers gibt den Smp. 147° an.) *Pentan-$\alpha\beta\gamma$-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$, Sdp.$_{11}$ 168 bis 169°, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Pentan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureesters. Die Na-Verb. des Pentan-

---

[1]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böhmens 24, 645—648; Ref. Chem. Centr. 71, II, 825. — [2]) Neues Jahrb. Mineral. 1900, I, S. 164—167. — [3]) Ber. 33, 3731—3769.

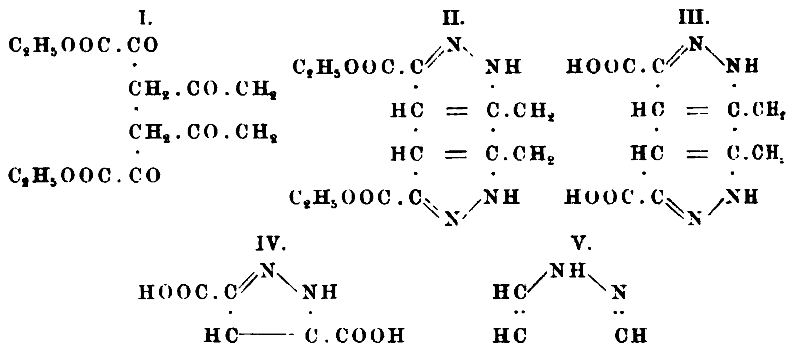
$\alpha\beta\gamma$-tetracarbonsäureäthylesters, $C_{17}H_{27}O_8Na$, gibt mit Methyljodid *α-Methylpentan-αβγγ-tetracarbonsäureester*, $C_{18}H_{30}O_8$, Sdp.$_{12}$ 201 bis 202°. — Methylmalonsäureester und Crotonsäureester werden durch Na-Äthylat zum *β-Methylbutan-αγγ-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$ $= CH_3.C(CO_2C_2H_5)_2CH(CH_3)CH_2.CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{10}$ 160,5 bis 161° kondensiert, welcher durch weitere Methylierung *Dimethylbutan-αγγ-tricarbonsäureester*, $C_{15}H_{26}O_6$, Sdp.$_9$ 161 bis 162°, gibt. Natriummalonsäureester und Crotonsäureester treten zum *β-Methylpropan-αγγ-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_{13}H_{22}O_6$, Sdp.$_{11}$ 165 bis 166°, zusammen; Nebenprod.: *βδ-Dimethylpentan-αγγε-tetracarbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{32}O_8$, Sdp.$_9$ 204 bis 207°. β-Methylpropan-αγγ-tricarbonsäuretriäthylester geht durch Methylierung in *Methyl-β-methylpropan-αγγ-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$, Sdp.$_{10}$ 166 bis 167° über, Propan-αββ-tricarbonsäureester in fumaroide *symm. Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, Smp. 193 bis 195°. — Statt des erwarteten β-Methylpentan-αβγγ-tetracarbonsäureesters entsteht aus Natriummalonsäureester, Citraconsäureester und Na-Äthylat *Methyläthylketotetramethylentricarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_7$, Sdp.$_{16}$ 208 bis 209°, verseifbar zu *Methyläthylketotetramethylencarbonsäure*, $C_8H_{12}O_3$, Smp. 72 bis 74°, und der isomeren *Allo-methyläthylketotetramethylencarbonsäure*, $C_8H_{12}O_3$, Smp. 37 bis 39°. *Methyläthylketotetramethylencarbonsaures Silber*, $C_8H_{11}O_3Ag$; *Methyläthylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon*, $C_9H_{15}O_3N_3$, Smp. 193 bis 194°. *Allomethyläthyltetramethylencarbonsäuresemicarbazon*, $C_9H_{15}O_3N_3$, Smp. 191 bis 192°. — *Dimethylketotetramethylencarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_7$, Sdp.$_{20}$ 207 bis 208°, wird analog der Äthylverb. erhalten und zu *Dimethylketotetramethylencarbonsäure*, $C_7H_{10}O_3$, Smp. 56 bis 59°, verseift; *Dimethylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon*, $C_8H_{13}O_3N_3$, Smp. 195 bis 196°. — *Methylketotetramethylentricarbonsäuretriäthylester*, $C_{14}H_{20}O_7$, Sdp.$_{17}$ 213 bis 214°, aus Natriummalonsäureester und Citraconsäureester, wird verseift zur *Methylketotetramethylencarbonsäure*, $C_6H_8O_3$, Smp. 62 bis 64°; *Methylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon*, $C_7H_{14}O_3N_3$, Smp. 192 bis 193°. — Der oben erwähnte *β-Methylpentan-αβγγ-tetracarbonsäuretetraäthylester*, $C_{18}H_{30}O_8$, Sdp.$_{10}$ 199 bis 200°, kann erhalten werden aus Äthyljodid und Natrium-β-methylpropan-αβγγ-tetracarbonsäureester; *Methyläthylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon*, $C_9H_{15}O_3N_3$, Smp. 193 bis 194°. *β-Methyltricarballylsäure*, $C_7H_{10}O_6$, Smp. 143 bis 146°. — *α-Methylbutan-αβγγ-tetracarbonsäuretetraäthylester*, $C_{17}H_{28}O_8$, Sdp.$_{13}$ 198 bis 199°; *β-Methylbutan-αβγγ-tetracarbonsäuretetraäthylester*, $C_{17}H_{28}O_8$, Sdp.$_{13}$ 202 bis 203°; *α-Methylbutan-αβγ-tricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, Smp. 190 bis 193°; *β-Methylbutan-αβγ-tricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, Smp. 196 bis 198°. — Bei der Claisenschen Zimtsäuresynthese aus Benzaldehyd, Essigester und Natrium beobachtete Vf. keine intermediäre Bildung von β-Phenylmilchsäureester. Aus Crotonsäureester und Na wird *Dicrotonsäureester*, $C_{12}H_{20}O_4$, Sdp.$_9$ 126°, und daraus durch Verseifung *Dicrotonsäure*, $C_8H_{12}O_4$, Smp. 128 bis 129°, erhalten. Ag-Salz, $C_8H_{10}O_4Ag_2$; Ba-Salz, $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$. *Bl.*

Thomas Gray. Synthesen mit Acetonylaceton [1]). — Oxalester und Acetonylaceton werden bei Ggw. von Na zu *Acetonylacetondioxal-*

---

[1]) Ber. 33, 1220—1223.

ester kondensiert. Dessen Konstitution (I) wird bewiesen durch Überführung in *3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäureester*, $C_{14}H_{18}N_4O_4$, Smp. 198 bis 199° (II), mittels Hydrazinhydrat, Darst. der entsprechenden *3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäure*, $C_{10}H_{10}N_4O_4$, Smp. 309 bis 310° (III), Oxydation dieser mit $KMnO_4$ zu der bekannten *Pyrazol-3-5-dicarbonsäure* (IV) und Umwandlung der letzteren in *Pyrazol* (V).



3(5)-Dipyrazyläthan, $C_8H_{10}N_4$, Smp. 150 bis 151°, entsteht beim Erhitzen der Dipyrazyläthandicarbonsäure unter CO_2-Entw. *Bl.*

Bevan Lean. Dibrombutantetracarbonsäureester und Synthese der Tetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure [1]). — *Butantetracarbonsäureester* gibt beim Bromieren in Chlf.-Lsg. *Dibrombutantetracarbonsäure-Tetraäthylester*, $CBr(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH_2CBr(COOC_2H_5)_2$, monokline Kristalle, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Smp. 83°, dieser beim Erhitzen mit Baryt-W. (im Ag-Kolben) das *Ba-Salz* der *Dihydroxybutantetracarbonsäure*, $C_8H_6O_{10}Ba_2 + H_2O$. Das W. läßt sich bei 110° nicht ohne Zers. entfernen. *Ag-Salz*, $C_8H_6O_{10}Ag_4$, weißer, amorpher Niederschlag. Die freie Säure, $C(OH)(COOH)_2.CH_2.CH_2.C(OH)(COOH)_2$, ist nicht existenzfähig, schon beim Konzentrieren ihrer wäss. Lsg. geht sie über in ihr *δ-Monolacton*, $C(COOH)_2(O).CH_2.CH_2.C(OH)(COOH).CO$, lange Nadeln, ll. in W. und A., unl. in Bzl. und P.Ä., Smp. 156° (Erweichen bei 145°). Im Rohr auf 150° erhitzt, spaltet das Lacton CO_2 ab und liefert *Tetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure*, $CH(COOH)(O).CH_2.CH_2.CH(COOH)$, in einer cis- und einer trans-Form: *erster Fall einer geometrischen Isomerie in der Furfuranreihe.* Die beiden Isomeren lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus W. trennen, die eine schmilzt bei 123 bis 125°, schmeckt sehr scharf und ist sll. in W. und A., wl. in Ä., fast unl. in Chlf., Bzl., P.Ä. Das *Ag-Salz* ist explosiv. Die zweite Säure kristallisiert aus W. in Form eines *Hydrats*, $C_6H_8O_5 + H_2O$, welches sich aus konz. HCl umkristallisieren läßt. Smp. 63 bis 64°. Beim Stehen über konz. H_2SO_4 gibt es W. ab und liefert die wasserfreie Säure, Smp. 93 bis 95°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei der isomeren Säure. Das *Ag-Salz* wurde analysiert. Auf Grund des Vorstehenden glaubt Vf., daß die von Tiemann [2]) als

[1]) Chem. Soc. J. 77, 103—116. — [2]) Ber. 17, 247; 19, 1257; 27, 118; JB. f. 1884, S. 606; f. 1886, S. 1380 ff.; f. 1894, S. 1027.

Derivate der *Isozuckersäure* bzw. *n-Isozuckersäure* angesprochenen Verbb. in Wirklichkeit Derivate der *3,4-Dihydroxytetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure* sind. *Fa.*

Tierische und pflanzliche Fette. Wachsarten.

Allgemeines. — G. Bornemann. Die Entwickelung der Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert [1]). — Ein geschichtlicher Überblick über die wissenschaftlichen und technischen Erfolge des vorigen Jahrhunderts auf dem Gebiete der Fett-, Seifen- und Kerzenfabrikation. *Rh.*

Erastus Hopkins. Sodöl, Wollfett und Degras [2]). — Diese Begriffe werden vielfach durcheinandergeworfen, und auch in den einzelnen Paragraphen der Dingley-Bill ist mit Degras z. B. einmal das Wollfett, ein andermal Sodöl bezeichnet worden. *Sodöl* [3]) ist der englische Name für das in Frankreich Moëllon oder Dégras genannte Fett, während Wollfett ein davon ganz verschiedenes Prod. darstellt. *Rh.*

Vandevyver-Grau. Bestimmung der spezifischen Wärme von Fetten [4]). — Wie bereits Person, hat auch Vf. gefunden, daß die Bestimmung der spez. Wärme bei *Fetten* wegen der durch die Schmelzwärme bedingten Temperaturerhöhung kaum möglich ist. So hatte reines *Tristearin* bei —6° ziemlich konstant die spez. Wärme 0,336. Diese steigt aber bei erhöhter Temperatur, beträgt bei 20° 0,409, bei 50° bereits 0,510 und steigt von 50 bis 55°, wenn die Ränder des Tristearins zu erweichen beginnen, sehr rasch auf 1,3 bis 1,4. *Palmitin* verhält sich ähnlich; die spez. Wärme steigt von 0,330 bei —7° bis 0,478 bei + 60° und über 1 bei 62 bis 63°. *Rh.*

Utz. Gegenwärtiger Stand und Beiträge zur refraktometrischen Untersuchung von Fetten und Ölen [5]). — Vf. hat die gebräuchlichsten Fette und Öle auf ihr refraktometrisches Verhalten geprüft (bei 25 und 40°) und die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

Rowland Williams. Die Jod- und Bromzahlen von Ölen und Fetten [6]). — Bei Verwendung der Wijsschen Lsg. [7]) genügt es, 10 Min., bei trocknenden Ölen etwas länger, die Jodlsg. einwirken zu lassen. Bei letzteren muß man auch möglichst einen Überschuß der Jodlsg. anwenden, bei Leinöl z. B. auf 0,2 g 40 ccm der Wijsschen Lsg. Bei Ölen unbekannter Natur wird man zunächst einen Vorversuch und dann einen solchen mit einem berechneten Überschuß der Jodlsg. anstellen. Zur Bromzahlbestimmung empfiehlt sich das Verfahren von Hehner und Mitchell [8]). Die Methode von Mac Ilhiney [9]) liefert nach Vf. Bromzahlen, die mit den aus den Jodzahlen berechneten meist übereinstimmen, nur bei Leinöl, und wahrscheinlich auch bei anderen Ölen mit hohen Jodzahlen, ließen sich selbst bei Anwendung eines großen

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. **7**, 21—26, 41—45, 65—68. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 351—353. — [3]) Daselbst **21**, 291; JB. f. 1899, S. 1131. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 321—323; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 923—924. — [5]) Apoth.-Zeitg. **15**, 651. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 300—301. — [7]) Ber. **31**, 750; JB. f. 1898, S. 1130. — [8]) Analyst **20**, 49 u. 146; JB. f. 1895, S. 2990. — [9]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 1084; JB. f. 1899, S. 1156.

Überschusses von Brom keine richtigen Werte gewinnen. Die Bromzahlen fielen stets zu niedrig aus. *Rh.*

Arthur Marshall. Die Jodzahl von Ölen[1]). — Eine Lsg. von Jodmonochlorid in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gibt bei völliger Abwesenheit von W. dieselben Jodzahlen, z. B. für Raps- und Leinöl. wie die Wijssche Lsg. Die sog. Jodabsorption besteht danach einfach in einer direkten Anlagerung von Jodmonochlorid an die doppelte Bindung der ungesättigten Säure, ohne daß Substitution dabei eintritt. Ein Ersatz des Jodmonochlorids durch Brom oder Bromjod bietet keinen Vorteil, wie man auch im allgemeinen die Wijssche Lsg. der Verwendung von CCl_4 vorziehen wird. *Rh.*

P. Welmans. Die Hüblsche Jodadditionsmethode[2]). — Vf. hatte früher[3]) eine Jodquecksilberchloridlsg. zur Bestimmung der Jodzahl empfohlen, bei der er an Stelle von A. ein Gemisch von Essigäther und Essigsäure oder Äther- und Essigsäure benutzte. Waller[4]) hat andererseits, um eine Jodquecksilberchloridlsg. haltbarer zu machen, einen Zusatz von 40%iger HCl empfohlen. Auf Grund einer jahrelangen Praxis gibt Vf. jetzt der mittels Essigäther und Essigsäure hergestellten Lsg. den Vorzug, da bei einer solchen Lsg. der Jodverlust am geringsten war. Vf. hat ferner die Jodzahlen verschiedener *Fette* und *Öle* bei wechselndem Jodüberschuß und wechselnder Versuchsdauer, aber unter sonst gleichmäßigen Bedingungen bestimmt. Aus diesen in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten geht hervor, daß bei *Schweinefett* für die Höhe der Jodzahl der relative Jodüberschuß, in zweiter Linie die Zeitdauer von Bedeutung ist, bei *Mandelöl* und *Baumwollsamenöl* sind die beiden genannten Faktoren ohne Einfluß, bei *Ricinusöl* entspricht die höhere Jodzahl der längeren Versuchsdauer. Bei Baumwollsamenölen macht sich die höhere Temperatur bei der Höhe der Jodzahl bemerkbar. Mohnöle zeigten ein ungleiches Verhalten. Bei *Lebertran* entspricht der höchsten Jodzahl die höhere Temperatur, dann erst kommt der Einfluß der Versuchsdauer und zuletzt der Jodüberschuß in Betracht. Bei *Kakaofett* machte Vf. die Beobachtung, daß nach Verjagen des Ä. ein reizender Geruch auftrat, der beim Trocknen des Fettes bei 100 bis 105° verschwand. Der störende Bestandteil, der auf die Jodzahl von Einfluß ist, erwies sich als Acroleïn und konnte mittels W. dem Fett entzogen werden. Zum Abmessen der Jodlsg. empfiehlt Vf. die Verwendung einer Glashahnbürette. *Tr.*

J. J. A. Wijs. Über die Bestimmung der Jodzahl[5]). — Vf. ist derselben Ansicht wie Lewkowitsch, daß Allylalkohol keine geeignete Substanz ist, um nach den verschiedenen Methoden die Jodwerte zu bestimmen. Die Geschwindigkeit, mit der die Anlagerung bei Allylalkohol vor sich geht, ist geringer als bei dem Öle (Leinsaatöl), das die geringste Anlagerungsgeschwindigkeit aufweist. Die für Allylalkohol von Lewkowitsch ermittelte Jodzahl ist zu niedrig, in essigsaurer JCl-Lsg. fand genannter Autor 419 bis 420, nach Hübl 421 bis 422, während Vf. 429 bzw. 425 ermittelte. Diese Unterschiede in den nach

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 213—215. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **6**, 86—96. — [3]) JB. f. 1893, S. 2179. — [4]) Chemikerzeit. **19**, 1786 u. 1851; vgl. JB. f. 1895, S. 2932. — [5]) Analyst **25**, 31—35.

den gleichen Methoden erhaltenen Jodzahlen erklärt Vf. durch die verschieden große Menge des angewandten Jodüberschusses. Die Veränderung der JCl-Lsg. in 95%iger Essigsäure, welche Lewkowitsch konstatierte, kann nur durch eine Verunreinigung des Lösungsmittels eine Erklärung finden. Die für die Hüblmethode von Lewkowitsch vorgeschlagene Einwirkungszeit von 6 bis 7 Stunden ist nicht ausreichend nach Vf., wenn man keine frische Jodlsg. anwendet. Vf. führt dann die mit einer großen Zahl von *Leinsaatölen* erhaltenen Jodzahlen und DD. an. In einer hieran sich schließenden Diskussion erklärt Lewkowitsch, daß Vf. ihn bezüglich des angewandten Jodüberschusses mißverstanden habe. *Tr.*

M. Tortelli und R. Ruggeri. Über die Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl der Fettsubstanzen[1]). — Schon mehrfach ist vorgeschlagen worden, neben der Hüblschen Jodzahl, von den Vffn. „relative Jodzahl" genannt, auch die der flüssigen Fettsäuren, von Wallenstein und Finck „innere", von den Vffn. „absolute Jodzahl" genannt, zu bestimmen. Genauer als nach der Wallensteinschen Methode läßt sich diese Zahl, der nach den Vffn. eine größere Bedeutung zugewiesen werden müßte, ermitteln, wenn man 20 g des betreffenden Fettes verseift, in die Bleiseife überführt und diese bei einer konstanten, genau einzuhaltenden Temperatur von 8 bis 10° mit Ä. behandelt. Die folgende Tabelle enthält einige der von den Vffn. bestimmten absoluten und relativen Jodzahlen:

Name des Öles	Relative Jodzahl	Absolute Jodzahl	Name des Öles	Relative Jodzahl	Absolute Jodzahl
Ital. Olivenöl, Mittel aus 12 Proben . . .	83,6	97,5	Cottonöl des Handels 1897	107,9	148,9
Span. Olivenöl, Mittel aus 7 Proben . . .	85,5	100,4	Rohes Cottonöl . . .	105,3	147,3
Griech. Olivenöl . . .	84,0	103,5	Sesamöl, ital. 1898 . .	108,7	134,4
Türk. Olivenöl	79,1	96,3	Colzaöl 1898	101,7	125,5
Leinöl, kalt gepreßt .	179,4	201,4	Colzaöl (sehr alt) . .	96,4	114,3
Leinöl, ital. 1898 . .	176,8	193,0	Ricinusöl 1898	87,4	106,9
Leinöl, ital. 1897 . .	173,4	190,1	Arachisöl des Handels	93,5	123,4
Nußöl	148,9	166,8	Europäisch. Schweineschmalz (Genua) . .	57,5	97,0
Sonnenblumenöl . . .	137,0	154,3			
Mohnöl	137,2	149,6			
Maisöl 1899	124,6	143,7	Amerikan. Schweineschmalz des Handels (im Mittel)	63,2	99,8

Aus den gefundenen Zahlen folgern Vff., daß z. B. Schweineschmalz und Rinderfett gemäß ihrer hohen absoluten Jodzahlen außer Ölsäure noch Linolsäure enthalten müssen, ferner, daß die meist höhere Jodzahl des amerikanischen Schmalzes gegenüber der des europäischen nicht so sehr auf die Verschiedenheit der Ernährung der Tiere, wie vielmehr auf die der Schmalzbereitung zurückzuführen ist, indem in Europa nur das kompaktere Fett, in Amerika das Gesamtfett verarbeitet wird. — Die von den Vffn. ermittelten absoluten Jodzahlen erreichen noch nicht die theoretischen Werte, gestatten aber immer weit eher als die relativen

[1]) L'Orosi 23, 109—122.

Jodzahlen die Charakterisierung eines Öles und den Nachweis von Verfälschungen, besonders im Verein mit den *Maumené*-Zahlen, wie Vff. an Gemischen von Cotton- und Olivenöl dartun. *Rh.*

J. Bellier. Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten [1]). — Etwas höhere Zahlen als nach Hübl, aber für die Praxis genügend genaue Werte erhält man nach folgendem Verfahren: Man löst 50 g Jod und 32 g Brom (10,2 ccm) oder 33,5 g Jod und 42,2 g Brom (13,5 ccm) in 950 ccm Eisessig, sättigt die Lsg. mit Sublimat (etwa 95 g), titriert nach 1 bis 2 Tagen 5 ccm der Lsg. mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat und gibt dann so viel Eisessig hinzu, daß für 5 ccm 39,4 ccm Thiosulfat verbraucht werden. 1 ccm der Lsg. hat dann den Wert von 0,1 g Jod. Von dieser letzteren Lsg. entnimmt man, da sie etwas gefärbte Dämpfe abgeben kann, die zur Bürettenfüllung nötige Menge zweckmäßig mit einer Pipette. Der Titer der Lsgg. hält sich sehr lange. Zur Bestimmung selbst wird 1 g des Fettes in 20 ccm eines mit Sublimat gesättigten Gemisches gleicher Volumina Eisessig und Chlf. gelöst und nach Zusatz von 10 ccm einer 10 %igen Jodkalilsg. mit der Bromjodlsg. titriert, bis die gelbrote Färbung mindestens 5 Min. stehen bleibt. Unter den gewählten Bedingungen geben die verbrauchten ccm direkt die Jodzahl an. Man kann auch die Fettlsg. sofort mit einem Überschuß des Reagens versetzen und nach 10 Min. mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitrieren. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Zur Theorie des Verseifungsprozesses [2]). — Die Verseifung der Triglyceride ist bis vor kurzem so aufgefaßt worden, daß dieselben in 3 Moll. Fettsäure und 1 Mol. Glycerin gespalten werden: $C_3H_5(OR)_3 + 3\,MOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,MOR$. Geitel [3]) hat jüngst aus physikalisch-chemischen Versuchen geschlossen, daß bei der Verseifung zunächst ein Diglycerid, dann ein Monoglycerid entsteht, daß also die Verseifung stufenweise verläuft. Vf. hat diese Frage dadurch zu lösen unternommen, daß er die partiell verseifte Fettmasse von Glycerin und Seife befreite und dann mit Essigsäureanhydrid kochte; ein noch vorhandenes Diglycerid mußte hierbei eine, ein Monoglycerid zwei Acetylgruppen aufnehmen, was durch Bestimmung der Acetylzahl festzustellen war. Aus seinen Versuchen, bei denen auch noch die Hehner-Zahl und die Verseifungszahl in elf Versuchsreihen bestimmt wurde, schließt Vf., daß die Verseifung der Triglyceride tatsächlich stufenweise verläuft und keine tetra-, sondern eine bimolekulare Rk. ist. S.

S. Blumenfeld und H. Seidel. Über die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette [4]). — Um zu ermitteln, in welchen Mengen das aus Estern der *Capron-*, *Capryl-* und *Caprinsäure* bestehende sog. *Kognaköl* aus Kokosfett, Palmkernöl und Illipefett zu erhalten ist, bestimmten Vff. die Menge der in diesen Fetten enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren, deren Äthylester einen ausgesprochenen Geruch nach Kognaköl zeigten. Es wurden erhalten: aus Illipefett 1,43 Proz., aus Palmkernfett, 4,53 Proz. und aus Kokosfett 15,10 Proz. flüchtiger Fettsäuren. *Bsch.*

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 128—131; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1109. — [2]) Ber. 33, 89—99. — [3]) J. pr. Chem. [2] 55, 429; JB. f. 1897, S. 1205. — [4]) Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien 10, 160; Ref. Chem. Centr. 71, II, 393.

Ernst Twitchel in Cincinnati, Ohio, V. St. A. Verfahren zur Zerlegung von Fetten oder Ölen in Glycerin und Fettsäuren. [D. R.-P. Nr. 114491][1]. — Die Zers. des *Fettes* oder *Öles* erfolgt durch Erhitzen eines Gemisches derselben und W. mit einer geringen Menge einer aromatischen Sulfofettsäure in offenen Gefäßen. *Oett.*

Max Rubner. Über Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden und in Nährflüssigkeiten[2]. — In sterilem Boden wurde von sterilem *Fett* nichts aufgezehrt, wenn auch, allerdings eine sehr geringe, Spaltung eintrat. Dagegen wurden in nicht sterilem Boden bereits im ersten Monat Fette gespalten und aufgezehrt, und zwar sowohl in sandigem, wie in humösem, ja selbst in völlig lufttrockenem Boden. Ein ausschließlich einseitiger Abbau irgend welcher Triglyceride findet demnach bei der Fettspaltung im Boden nicht statt. Laugte man die zu den Versuchen benutzten Proben mit sterilem, destilliertem W. aus und ließ dieses mit Fettzusatz stehen, so trat fast gar keine Wirkung ein. Diese zeigte sich aber sofort bei Ggw. von Nahrungsstoffen von Mikroorganismen. Die Temperatur war ohne großen Einfluß auf die Fettzersetzung; bei 35 bis 37° wurde sogar etwas weniger Fett gespalten als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Natur der Triglyceride, ihr höheres oder niederes Mol.-Gew. war ebenfalls ohne Bedeutung. Dagegen begünstigte außerordentlich ein Zusatz von $CaCO_3$ die Fettzersetzung. *Leichenwachs*, sog. *Fettwachs*, entsteht unter besonders günstigen Bedingungen bei gewissen Verhältnissen von Eiweiß und Fett, wenn stark fettspaltende Bakterien und gleichzeitig Basen zur völligen oder teilweisen Bindung der Säuren zugegen sind. Das Fettwachs stellt ein Gemenge von Kalk-, Kalium- und Ammoniumseifen mit festen fetten Säuren dar. *Rh.*

Henrik Bull. Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette[3]. — Entgegen den früheren Angaben[4] ist zur Verseifung von Glyceriden mit C_2H_5ONa die Ggw. von W. durchaus erforderlich; der früher (l. c.) benutzte, angeblich absolute A. muß 96%ig gewesen sein. Ein derartiger A. mit 4 Proz. W. ist für die Verseifung am günstigsten. Die früher untersuchten Trane zeigen nach $1^1/_2$jährigem Stehen eine Abnahme der stark ungesättigten Fettsäuren. Beim Durchschütteln von einem fetten Öl, z. B. Tran, mit einem wasserfreien C_2H_5ONa entsteht fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Temperaturerhöhung infolge Einw. von 1 Mol. Glycerid auf 1 Mol. Natriumalkoholat Mononatriumglycerat und Fettsäureester. Diese Ester lassen sich vielleicht auch im großen auf diese Weise gewinnen. — Die erwähnte Rk. zwischen Glyceriden und Alkoholaten kann zu verschiedenen analytischen Bestimmungen dienen. a) Maßanalytische Bestimmung des W. in AA. 5 ccm fettes, trockenes, möglichst fettsäurefreies Öl und 10 ccm $^1/_1$ n-Natriumalkoholatlsg. in absolutem A. werden mit dem zu prüfenden A. $^3/_4$ Stdn. in trockenem Kolben am Rückflußkühler erhitzt, und nach dem Erkalten wird das nicht verbrauchte Alkali nach Zusatz von etwa 20 ccm neutralem Ä. mit Phenolphtaleïn und $^1/_2$ n-HCl zurück-

[1]) Patentbl. 21, 1519. — [2]) Arch. Hyg. 38, 67—92; Ref. Chem. Centr. 71, II, 735—736. — [3]) Chemikerzeit. 24, 814—815, 845—846. — [4]) Daselbst 23, 1043; JB. f. 1899, S. 1130.

titriert. b) *Bestimmung des Glycerins in den Fetten.* Etwa 3 g Fett werden in einem ziemlich hohen, graduierten 50 ccm-Gefäß mit 3 ccm doppelt normalem C_2H_5ONa etwa $^1/_2$ Std. bei 70° im Wasserbade erwärmt, nach $^1/_2$ Std. mit Ä. (etwa 25 ccm) durchgeschüttelt, zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und nach dreistündigem Stehen 25 ccm der klaren Lsg. abpipettiert. Nach Zusatz von etwa 10 ccm A. titriert man mit $^1/_{10}$ n-HCl und Phenolphtaleïn, bis die rote, aber nicht etwa die braune, durch Oxyfettsäuren hervorgerufene Farbe verschwunden ist. Der Rest im Gefäß wird in gleicher Weise titriert, nur gibt man zweckmäßig gleich 5 ccm $^1/_2$ n-HCl hinzu. Die Menge des vorhandenen Glycerins ergibt sich aus der Differenz der gebrauchten ccm $^1/_{10}$ n-HCl durch Multiplizieren mit 0,0092. Natriumglycerat wirkt analog C_2H_5ONa, es verseift nur bei Ggw. von W. und ganz langsam, weil es in A. wl. ist. c) *Darst. von absolutem A.* Bei Behandlung von A. mit Kalk verbleiben noch 0,3 bis 0,4 Proz. W. Wirklich absolut wird A. auf folgendem Wege: Man bestimmt nach der oben angegebenen Methode die Menge des zu entfernenden W., löst im A. die entsprechende Menge Natrium oder Natriumalkoholat, gibt eine etwas überschüssige Menge eines, womöglich neutralen, fetten Öles hinzu, erwärmt kurze Zeit am Rückflußkühler und destilliert den A., zuletzt im Vakuum, auf dem Wasserbade ab. *Rh.*

H. Lührig. Über Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit einiger Nahrungsfette [1]). — Nach König [2]) soll *Butterfett* leichter verseifbar und emulgierbar sein als *Margarine.* Vf. hat je 1 g von *Butter*, *Margarine*, *Schweineschmalz*, *Baumwollsamenöl*, *Sesamöl* und *Kokosnußbutter* in 15 ccm P. Ä. mit 10 ccm alkoh. KOH versetzt und dann zurücktitriert. Dabei ergab es sich, daß die Verseifung nahezu gleichmäßig verläuft und daß unter gleichen Versuchsbedingungen die Verseifungsgeschwindigkeiten der sechs geprüften Fettarten als gleich anzusehen sind. Sofern die Relation zwischen Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit überhaupt besteht, ist daher nach Vf. ebenso, wie nach Kreis und Wolf [3]), das Argument der leichteren Verseifbarkeit und mithin Verdaulichkeit der Butter gegenüber den anderen fünf Fettarten hinfällig. *Rh.*

Iskar Nagel. Über die Ranzidität der Fette [4]). — *Ranzige Fette* enthalten in wechselnden Mengen folgende Substanzen: a) Freie, gesättigte wie ungesättigte Fettsäuren; b) Oxysäuren der Fettreihe; c) Lactone und Anhydride der Fettsäuren; d) AA., wie Butyl-, Amyl-, Caproyl- und Caprylalkohol; e) Ester der verschiedenen Säuren mit ein- und auch mehrwertigen AA., Glycolen usw.; f) gesättigte und ungesättigte Aldehyde, wie Butyr-, Caproyl-, Caprylaldehyd, Acroleïn, Önanthaldehyd; g) Acetale und h) Terpene. Zur Reinigung werden die ranzigen Fette zunächst zur Entfernung der freien Säuren mit einer wäss. Wasserglaslsg. behandelt, wodurch die bei Anwendung von Alkalien eintretende störende Emulsionsbildung vermieden wird. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Lactone werden alsdann durch mehrstündiges Kochen des

---

[1]) Chemikerzeit. **24**, 646—648. — [2]) Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, III. Auflage, 1893, **2**, 306. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **2**, 914; JB. f. 1899, S. 1118. — [4]) Amer. Chem. J. **23**, 173—176.

betreffenden Öles mit geringen Mengen einer konz. Na_2CO_3-, NaOH- oder CaO-Lsg. in Salze von Oxysäuren übergeführt, die zu Boden fallen. Die nicht flüchtigen Acetale werden durch Kochen des Öles mit H_2SO_4 in AA. und Aldehyde zers., die nicht flüchtigen Aldehyde durch mehrstündiges Erhitzen von 4 Voll. Öl mit 1 Vol. einer konz. $NaHSO_3$-Lsg. abgeschieden. Schließlich werden die Terpene und alle anderen flüchtigen Verbb. (niedere Lactone, AA., Ester, Aldehyde, Acetale) durch Wasserdampf abgeblasen, dessen Temperatur allmählich auf 170° gesteigert wird. Sodann läßt man das Öl im Vakuum oder in einer CO_2-Atmosphäre sich abkühlen. Vf. beschreibt noch die Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis. *Rh.*

R. Frühling. Apparat zur Fettextraktion [1]). — Bei dem früher beschriebenen Extraktionsapp. [2]) stellt Vf. die Verb. der Kühlröhre mit dem App. jetzt ohne jeden Einschliff völlig ätherdicht durch Quecksilberverschluß her. Der Kühlapp. wird durch eine besondere Klemme gehalten. Ferner ist am unteren Ende des App. ein Zweiwegehahn angebracht, der während der Extraktion so steht, daß die Verb. nach unten offen ist und der Ä. in den Kolben zurückfließt. Nach beendeter Extraktion verbindet man den Hahn durch einen kurzen Gummischlauch mit einem dünnen, langen Glasrohr, dreht den Hahn und läßt den Ä. seitlich in ein entfernt stehendes Vorratsgefäß abfließen. Man kann auch vermittelst des Hahnes jederzeit eine kleine Probe Ä. entnehmen, um sich vom Gange der Extraktion zu überzeugen. *Rh.*

Charles L. Penny. Ein mehrfacher Fettextraktor [3]). — Der in der Konstruktion dem üblichen Soxhletschen entsprechende App. gestattet, gleichzeitig in einer Operation eine größere Anzahl Proben mit derselben Extraktionsflüssigkeit zu behandeln. Die Proben (51 Stück) befinden sich in einem cylinderförmigen Gefäß, die Extraktmenge wird aus der Gewichtsdifferenz berechnet. Etwa je 5 g der betreffenden Probe (Milch, Butter usw.) werden in Kapseln von Zinn in den App. parallel eingestellt und zweckmäßig mit P.Ä. statt mit Ä. extrahiert. *Rh.*

P. Welmans. Die Fettbestimmung in feingepulverten Substanzen, speziell in Kakao und Kakaopräparaten [4]). — Um dem fein gepulverten *Kakao* das *Fett* zu entziehen, schüttelt Vf. denselben im Scheidetrichter einige Minuten mit H_2O-gesättigtem Ä., gibt dann Ä.-gesättigtes W. hinzu, schüttelt von neuem bis zur Emulsion, läßt stehen und pipettiert nach der Scheidung der Schichten einen Teil des Ä. ab und bestimmt darin den Fettgehalt. Von der wäss. abgezogenen Fl. bestimmt man dann in einem aliquoten Tl. den Trockenrückstand und in diesem polarimetrisch den Zucker. Vf. hat auch die Bonnemasche Methode zur Fettbestimmung im Kakao usw. angewandt und zu diesem Zwecke mit 100 ccm wasserfreiem Ä. 1 bis 2 Min. geschüttelt, dann nach Zusatz von 50 ccm W. bis zur Emulsion und schließlich nach weiterer Zugabe von 5 g Tragantpulver so lange geschüttelt, bis sich letzteres mit dem Kakaopulver und W. zusammenballt. Etwa 15 bis 25 ccm Ä. werden von der Tragantgallerte eingeschlossen, das Fett wird hierbei aber nicht gebunden, so daß die abgetrennte Ä.-Lsg. konzentrierter wird und

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 270. — [2]) JB. f. 1889, S. 2595. — [3]) Amer. Chem. J. 24, 242—249. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 304—314.

der Fettgehalt demnach zu hoch ausfällt. Bei 10 Proz. Fett geben die beiden angeführten Methoden gute Übereinstimmung mit der Extraktionsmethode, bei 20 Proz. Fett gibt die Tragantmethode 1 Proz., bei 25 bis 30 Proz. etwa 1,5 Proz. und bei 30 bis 40 Proz. Fett etwa 2 bis 2,5 Proz. zuviel. Unter Berücksichtigung einer Korrektur für Ä. und Fettvol. läßt sich jedoch diese Methode, weil sie rasch auszuführen ist, verwenden. Die Methode des Vfs. läßt sich auch zur Bestimmung von Fett und H_2O-löslicher Substanz bei Kindermehlen, Nährpräparaten usw. mit Erfolg benutzen. *Tr.*

Hugo Bornträger. Einfache Analyse des Wollfettes [1]). — Zur Bestimmung von W. und Schmutz werden 1 g des Fettes im Becherglas bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, das Fett in etwa 50 ccm heißem absolutem A. gelöst, durch ein gewogenes Filter filtriert und nach dreimaligem Waschen mit heißem A. das Filter mit dem Schmutz bei 110° getrocknet. Zur Bestimmung der festen Fettsäuren wird die auf etwa 50 ccm eingeengte alkoh. Lsg. 24 Stdn. in der Kälte stehen gelassen, wobei sich die festen Fettsäuren ausscheiden, während Oleïnsäure in Lsg. bleibt. Man gießt ab, wäscht dreimal mit kaltem A. und trocknet bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Die Oleïnsäure berechnet man entweder aus der Differenz oder bestimmt sie direkt durch Verdunsten des A. und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 100°. Ein so untersuchtes *Wollfett* enthielt in Prozz.: 3 W., 1,5 Schmutz, 33,2 feste Fette und 62,3 Oleïnsäure. Die angegebene Methode eignet sich natürlich auch zur Untersuchung anderer Fette. *Rh.*

W. Herbig. Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien [2]). — Zunächst wird die Verwendung der aus den Wollschweißwässern gewonnenen *Acetonöle* besprochen, dann die wissenschaftliche Untersuchung der *Wollfette*, ihre Geschichte und medizinische Verwendung, ferner die Gewinnung des Rohwollfettes und die Verwertung des Wollfettes als Lederschmiermittel. Außerdem enthält die Arbeit eine Zusammenstellung der patentierten Verfahren zur Verarbeitung des Wollfettes bzw. der Wollwaschwässer. *Tr.*

W. P. H. van den Driessen Mareeuw. Ein kleiner Beitrag zur Kenntnis des Maripafettes [3]). — Das aus den Früchten von *Palma maripa* durch Auskochen oder besser durch Auspressen gewonnene farblose oder schwach gelbe Fett, das in den westindischen Kolonien wegen seines gelinden Geschmackes und angenehmen Geruches als Butterersatz dient, zeigt folgende Konstanten: $D.^{100}$ 0,8686, D. der Fettsäuren 0,823. Smp. 26,5 bis 27°, Erstarrungspunkt 25 bis 24°, Smp. der Fettsäuren 27,5 bis 28,5°, Erstarrungspunkt 25°, Säurezahl 31,095, Verseifungszahl 270,5, Esterzahl 239,4, Hehnersche Zahl 88,88, Reichert-Meisslsche Zahl 4,45, Hüblsche Jodzahl des Fettes 17,35 und der Fettsäuren 12,15. *Rh.*

H. Mennicke. Beiträge zur technischen Knochenfettanalyse und Gewinnung [4]). — Das durch Benzinextraktion gewonnene *Knochenfett*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 505. — [2]) Zeitschr. f. ges. Textil-Ind. **3**, 71—72, 85—86, 98—99, 131—132, 147—149, 195—196, 211—212, 225—227, 258—259, 277—278, 292—293, 308—309, 326—327. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**, 245—249; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 637—638. — [4]) Chemikerzeit. **24**, 917—918, 923—924.

sollte höchstens 3 Proz. an Verunreinigungen, d. h. W. und Asche, enthalten. Zur Bestimmung von W. werden 5 g der gut durchgemischten Probe in flacher Nickel- oder Glasschale bei 105° bis zur Konstanz (6 Stdn.) getrocknet und die noch vorhandenen Spuren von Benzin mit als W. bestimmt. Fremde Beimengungen sind Schmutz, dessen Menge leicht zu ermitteln, und Kalkseifen, die mehr oder weniger je nach der Acidität (Ranzigkeit) des Fettes, d. h. je nach der Natur, dem Alter und der Lagerweise des Rohmaterials, sowie je nach dem Lösungsmittel betragen. Außer Kalk, der sich auch als milch- bzw. buttersaures Salz findet, ist in der Asche noch Tonerde und Eisen (von Metallseifen herrührend) vorhanden. Bei gleicher Extraktionsdauer ist Ä. das beste und wirksamste Lösungsmittel, dann folgen CCl_4, Benzin, Chlf.; für die Praxis ist Benzin das geeignetste Extraktionsmittel, da es trocknend wirkt und weniger Kalkseifen aufnimmt. Bei der Fettbestimmung von Knochen oder Untersuchung von Knochenfett im Laboratorium ist Ä. am geeignetsten. Es empfiehlt sich aber stets, eine Aschebestimmung noch auszuführen, indem man das von W. befreite Fett in einer Platinschale verascht. Der Aschengehalt soll höchstens 10 Proz. betragen. Zur Reinfettbestimmung ist die Methode von Shukoff-Schestakoff [1]), die übrigens der Fettsäurebestimmung in Seifen ähnlich ist, recht brauchbar. Der Nachweis von Fremdfetten, wie Pferdefett, Klauenöl und Lederfett (Gemisch von Tran, Talg, Dégras usw.), geschieht am besten mit der Jodzahl. Dieselbe ist für geschmolzenes, filtriertes, reines Knochenfett zwischen 44 bis 62, im Mittel 53, für Pferdefett 79, Pferdefußöl 74, Talg 42, Knochenöl, Klauenöl von Ochsen 68 bis 74, Tran über 100. *Rh.*

Franz Erben. Die chemische Zusammensetzung des menschlichen Chylusfettes [2]). — Vf. beweist zunächst, daß das Harnfett als *Chylusfett* anzusehen ist, und berichtet sodann über dessen Zus. Das menschliche Chylusfett besteht danach aus den Glyceriden der Öl-, Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, von denen das Trioleïn den Hauptbestandteil ausmacht. Das Tristearin beträgt das Dreifache des Tripalmitins, während Trimyristin nur in kleiner Menge, die Glyceride flüchtiger Fettsäuren nur in Spuren vorkommen. Außerdem enthält das Chylusfett noch 1,68 Proz. freie Fettsäuren, 0,56 Lecithin und 1,715 Cholesterin. Bei der Filtration des Harnfettes blieb als im Fett ungelöst ein Gemenge von Monoxystearinsäuren zurück, aus dem durch Dest. mit Wasserdampf eine Substanz vom Smp. 51,5°, wahrscheinlich Stearolacton, erhalten wurde. *Rh.*

L. Allen in Berlin und D. Holde in Charlottenburg. Verfahren zur Gewinnung der Rückstände von Fett und dergleichen aus Entfärbungspulvern. [D. R.-P. Nr. 106 119] [3]). — Die Entfärbungspulver werden mit W. bzw. Wasserdampf unter Druck bei höherer Temperatur behandelt. *Oett.*

Anna Caroline Adelaide Evers in Wandsbeck. Verfahren zur Herstellung von Bratölen oder -fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen. [D. R.-P. Nr. 113 382] [4]). — Zur Darst. von *Bratölen* oder *-fetten*, welche

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 5; JB. f. 1898, S. 1153. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 436—452. — [3]) Patentbl. 21, 12. — [4]) Daselbst, S. 1364.

sich beim Erhitzen bräunen, wird den betreffenden Ölen oder Fetten ein Zusatz von pulverförmigen Eiweißstoffen gegeben. *Oett.*

P. Beiersdorf u. Co. in Hamburg. Herstellung quecksilberhaltiger Gewebe, Papiere oder dergleichen. [D. R.-P. Nr. 114494][1]). — Mit *Fetten*, *Harzen*, *Seifen* oder *Kautschuk* verriebenes Hg wird in einer Fl., z. B. in Benzin, aufgeschlämmt und damit Gewebe (Flanell, Barchent u. dergl.) getränkt. Nach dem Verdunsten der Fl. erhält man ein Hg-haltiges, nicht fettendes und nicht klebendes Gewebe, das zu Heilzwecken benutzt werden soll. *Oett.*

Talg. Trane.

M. Tortelli und R. Ruggeri. Über das Öl und den Talg von Stillingia sebifera[2]). — Die Samen von *Stillingia sebifera (Croton sebiferum)* enthalten 41,20 Proz. Fett, und zwar 22 Proz. davon als Talg in den Schalen und 19,2 Proz. als Öl in den Kernen. Vff. geben für das von ihnen durch Pressen, sowie durch Extraktion gewonnene *Stillingiaöl* folgende Konstanten an: $D._{15}^{15}$ 0,9432, Verseifungszahl 210,4, Säurezahl 6,15, berechnet als Ölsäure, Hübls Jodzahl 160,6, Maumené-Zahl 136,5° (im Jeanschen Thermeläometer bestimmt), Refraktionsindex im Zeiss-Wollnyschen App. bei 35° 75°, Unverseifbares 1,45 Proz., Hehner-Zahl 94,4, Reichert-Zahl (für 5 g) 0,93 und eine Sauerstoffabsorption von 12,20 Proz. Im 20 cm-Rohr zeigte das Öl bei 16° ein Drehungsvermögen von — 18,6° bzw. — 29,9 Saccharimetergrade. Die unl. Fettsäuren des Öles schm. bei 14,5°, erstarren bei 12,2°; Jodzahl derselben 161,9, absolute Jodzahl 178,1, Verseifungszahl 214,2; Mol.-Gew. 274,1 und Acetylzahl der Fettsäuren 28,7. Nach diesen Konstanten steht das Stillingiaöl dem Leinöl nahe, unterscheidet sich aber von diesem durch seine spez. Wirkung gegen das polarisierte Licht. *Rh.*

Charles Culmann in Hamburg. Verfahren der Reinigung des Geruches von Tranen. [D. R.-P. Nr. 110791][3]). — Man behandelt den *Tran* mit überhitztem Wasserdampf und einer gesättigten Lsg. von Alaun oder Aluminiumsulfat. *Oett.*

Milch. Butter. Käse.

H. Höft. Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. H. Timpe: „Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch“[4]). — Die von Timpe[5]) beobachtete Gesetzmäßigkeit zwischen dem Proteïn- und Fettgehalt trifft nach Vf. nicht bei allen *Kuhmilch*proben zu, so z. B. nicht bei der in den Städten hauptsächlich zum Verkauf kommenden Milch von Mastvieh. Aus der Beziehung zwischen Fett- und Proteïngehalt nach Timpe würde sich eine weitere Gesetzmäßigkeit zwischen Zucker- und Aschenmenge ergeben, und unter Berücksichtigung der von

[1]) Patentbl. 21, 1432. — [2]) L'Orosi 23, 289—297. — [3]) Patentbl. 21, 797. — [4]) Chemikerzeit. 24, 16. — [5]) Daselbst 23, 1040; JB. f. 1899, S. 1131.

Fleischmann aufgefundenen Regelmäßigkeiten müßte das Verhältnis zwischen Zucker- und Aschenmenge konstant sein, was aber bei den Timpeschen Proben nicht der Fall ist. Jedenfalls erscheint die Beurteilung der Milch auf Grund des mittleren Zuckergehalts unsicher. Es wäre aber ein neues Moment zur Beurteilung der Milchproben gewonnen, wenn der prozentische Anteil des Proteïns an der Gesamttrockenmasse eine solche Konstanz aufweist, wie Timpe es annimmt. *Rh.*

Guillot. Eine Schnellmethode zur Untersuchung von Milch[1]). — Zwei Schleicher-Schüllsche Filter (9 ccm) werden in einem unten mit einem Wattebausch verschlossenen, mit einem Uhrglas bedeckten Trichter erst mit Benzin, dann mit sd. W. gewaschen, getrocknet, gewogen und nach Zusatz von 2 ccm *Milch* wieder gewogen. Man erhält so die D.[15] der Milch durch Division mit 0,99916, der D.[15] des W. Man benetzt alsdann die Filter mit 6 Tropfen verd. Essigsäure, trocknet bei 95° und erhält so den Trockenrückstand. Zur Bestimmung des Fettes wäscht man mit Benzin, trocknet und erfährt aus der Gewichtsabnahme den Fettgehalt. Milchzucker und die l. Salze werden in sd. W. gelöst, das Filtrat im 50 ccm-Kölbchen mit zehnfach verd. Bleiwasser geklärt, zur Marke aufgefüllt und in einem Teil des Filtrats der Milchzucker mit Fehlingscher Lsg. bestimmt. Die Gewichtsabnahme des Filters — Michzucker = l. Salze. Die Gesamtasche erhält man durch die Veraschung des Filterrückstandes unter Zurechnung der l. Salze und das Gesamteiweiß aus dem Trockenrückstand — Fett, Milchzucker und Asche. *Rh.*

L. Gallien. Über die Analyse der Milch[2]). — Vf. versetzt Milch mit dem gleichen Vol. Pikrinessigsäure (10 g $C_6H_2(NO_2)_3OH$, 50 g CH_3COOH und W. auf 1000 ccm) und prüft dann polarimetrisch die Ablenkung. Multipliziert man die letztere mit 2,074, so findet man bei einer Konz. von 25 auf 1000 die in 100 Tln. Serum enthaltene *Lactose*. Ferner ermittelt Vf. das Extrakt der Milch und bestimmt die D., die er im Litergewicht ausdrückt. Die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen liefert das in der Milch enthaltene W. Leitet man von 1000 den scheinbaren Titer, der gefunden wurde, als Vol. ausgedrückt, ab, d. h. das Gewicht auf 1000 Tle. Serum, dividiert durch die D. 1,534 oder multipliziert mit 0,652, so findet man das W., welches diese 1000 Tle. Serum desselben Titers enthalten würden. Den Lactosegehalt der Milch berechnet Vf. schließlich nach der Formel

$$\frac{E + C + Aq + 1000 \times (D \times 2.074)}{1000 - (D \times 2{,}074 \times 0{,}625)}.$$

Hierin bedeutet E das Wasser der Milch, C die Asche, Aq den Aschengehalt (3 Proz.) im Serum, D die Ablenkung. *Tr.*

Robert Burow. Der Lecithingehalt der Milch und seine Abhängigkeit vom relativen Hirngewicht des Säuglings[3]). — Da die Methode von Stoklasa[4]) zur Lecithinbestimmung zu hohe Zahlen er-

---

[1]) Bull. des sciences pharmacologiques 1900; Ann. Chim. anal. appl. 5, 220—222; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291—292. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 11, 61—64. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 495—507. — [4]) Daselbst 23, 341; JB. f. 1897, S. 2830.

gibt, weil wohl anorganische Phosphate als *Lecithin* mitbestimmt werden, verfährt Vf. folgendermaßen: 100 ccm *Milch* werden tropfenweise und unter Umschütteln in eine Mischung von 100 ccm A. und 100 ccm Ä. pipettiert, der etwa 5 Tropfen einer 30%igen Essigsäure zugesetzt worden sind. Nach 24 Stunden wird abfiltriert, mit Ä.-A. gewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale bei 50° im Thermostaten zur Sirupdicke eingedampft, mit wasserfreiem Ä. wiederholt ausgelaugt, der Ä.-Auszug in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Na_2CO_3 und Salpeter verascht und aus dem ermittelten $Mg_2P_2O_7$ das Lecithin durch Multiplikation mit 7,27 berechnet. Im Rindermuskelgewebe fand Vf. 0,596 Proz. Lecithin. In den verschiedenen Milcharten ist der Lecithingehalt, prozentisch auf den Eiweißgehalt bezogen, um so höher, je größer das relative Hirngewicht ist, wie folgende Tabelle zeigt:

Spezies	Kalb	Hund	Mensch
Relatives Hirngewicht	1 : 370	1 : 30	1 : 7
Eiweißkörper (Summe) der Milch .	3,84	8,05	1,90
Lecithingehalt der Milch	0,054	0,17	0,058
Lecithingehalt der Milch in Proz. des Eiweißes	1,40	2,11	3,05

Rh.

Paul Müller. Über den organischen Phosphor der Frauenmilch und der Kuhmilchfäces [1]). — Im normalen Säuglingsdarm bleiben vom Frauenmilchkaseïn ebensoviele phosphorreiche Verdauungsreste zurück wie vom Kuhmilchkaseïn. Die organische Substanz des Milch- wie die des Fleischkotes rührt nach Vf. nicht von unresorbierten Stoffen der Milch oder des Fleisches her, sondern wird hauptsächlich von den Darmsäften gebildet. Die *Milch* ist nicht als ein schlecht ausnutzbares, sondern nur als ein mehr Kot bildendes Nahrungsmittel anzusehen. Auch das im Milchkote sich meist in größeren Mengen findende *Lecithin* rührt wahrscheinlich nur von den Verdauungssäften und Stoffwechselprodd. des Darmkanals her und ist nicht als unresorbierter Nahrungsrest anzusehen. *Rh.*

N. Sieber. Über die Umikoffsche Reaktion in der Frauenmilch [2]). — Nach Umikoff [3]) kann man das Alter einer *Frauenmilch*, vom Beginn der Lactation ab gerechnet, auf folgendem Wege bestimmen: Etwa 5 ccm der Milch werden mit 2,5 ccm 10%igem wäss. NH_3 15 bis 20 Min. im Wasserbade auf 60° erwärmt. Die Milch färbt sich dabei rötlichviolett, und zwar um so intensiver, je älter die Milch seit Beginn der Lactation ist. Kuhmilch färbt sich dabei gelblich bis höchstens gelbbraun. Wie bereits Marchetti [4]), fand auch Vf., daß das Filtrat von koagulierter Kuhmilch, sowie ihr Dialysat ebenfalls die Umikoffsche Rk. geben. Die Ursache derselben ist außer Milchzucker, wie Marchetti annahm, noch der Gehalt der Milch an freier Citronensäure. Denn 0,5

[1]) Zeitschr. Biolog. 39, 451—481; Ref. Chem. Centr. 71, I, 916—917. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 101—112. — [3]) Trudy Wratschej St-Petersburgskaogo waspitatelnaogo doma 1898. — [4]) Vgl. Malys, JB. f. 1897, S. 266.

bis 8%ige Milchzuckerlsgg. lieferten bei Ggw. von etwas Citronensäure deutlich die Umikoffsche Rk. Daß dieselbe in Frauenmilch, aber nicht in Kuhmilch auftritt, ist daraus zu erklären, daß die Kuhmilch sechsmal mehr Kalk, aber nur ein- bis dreimal mehr Citronensäure enthält als die Frauenmilch. Beim Erwärmen der Kuhmilch mit NH_3 wird alle Citronensäure daraus als Calciumcitrat neben Calciumphosphat gefällt, während in der Frauenmilch bei dem geringen Gehalt an Kalk Citronensäure in Lsg. bleibt. Die Dialysate der Kuhmilch enthalten verhältnismäßig wenig Kalk, da dieser als phosphorsaurer Kalk zurückbleibt, und geben daher die Umikoffsche Rk. Nach Versuchen des Vfs. läßt sich mit der Umikoffschen Rk. Frauenmilch in den ersten Lactationsmonaten von den späteren, vom 4. bis 8. Monat, diagnostizieren, vom 8. Monat ab ist aber die Rk. nicht mehr zuverlässig. *Rh.*

L. Grünhut und Severin H. R. Riiber. Die Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten Milch[1]). — Zur Bestimmung von Rohrzucker neben Milchzucker gibt es Methoden, die a) auf zwei Reduktionsversuchen mit Fehlingscher Lsg. vor und nach der Inversion; b) auf zwei polarimetrischen Bestimmungen vor und nach der Inversion und c) auf einem direkten Reduktionsversuch mit Fehlingscher Lsg. und auf einer direkten polarimetrischen Bestimmung beruhen. Nach a) ist eine genaue Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten *Milch* unmöglich, ebenso sind die Methoden nach c) kaum genau zu gestalten, da eine zuverlässige Milchzuckerbestimmung durch Kupferreduktion neben Rohrzucker zurzeit unmöglich ist und außer Milch- und Rohrzucker auch die anderen Kohlehydrate der Milch die direkte Polarisation beeinflussen können. Zu empfehlen ist dagegen die auch vom Bundesrat angenommene Methode der doppelten Polarisation vor und nach erfolgter Inversion. Die letztere hat nach der Zollvorschrift mit Salzsäure zu erfolgen, nicht mit Citronen- oder Oxalsäure. Die Polarisation ist vor der Inversion bei genau derselben Temperatur, am besten bei + 20°, wie nach der Inversion vorzunehmen. Ferner muß man stets das Vol. des beim Klären mit Bleiessig erhaltenen Niederschlages berücksichtigen, was am besten mit Hilfe der Methode der doppelten Verdünnung geschieht. Bei der Herstellung der Polarisationsfl. übergießt man, um einen schädlichen Einfluß der Multirotation des Milchzuckers völlig auszuschließen, die kondensierte Milch zweckmäßig mit sd. W. Zur Berechnung des Rohrzuckergehaltes aus der Polarisation dient die Herzfeld-Clergetsche Formel, die für 20° lautet:

$$Z = \frac{(P - J)\,100}{131{,}84 - 0{,}05\,J}.$$

Rh.

Dunbar und J. Kister. Versuche zur Reinigung von Milch[2]). — Zur Bestimmung des Milchschmutzes dienten den Späthschen Sedimentiercylindern ähnlich geformte Cylinder, in denen man die *Milch* 3 bis 4 Stdn. absetzen läßt. Man rührt 1 Stde. vor dem Ablassen die Milch mittels Glasstabes um, sammelt den Schmutz auf einem gewogenen Filter, wäscht mit W. nach und wägt zurück. Beim Vergleich

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 19—36. — [2]) Milchzeit. **28**, 753—756, 771—778, 787—789; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 264.

der Heineschen Centrifuge mit dem dänischen Kiesfilter lieferte die erstere im allgemeinen bessere Resultate. Irgend welche nachteilige Veränderung der Milch wurde bei diesen Reinigungsmethoden nicht beobachtet. In der Herabsetzung des Keimgehalts übertraf manchmal das Kiesfilter die Wirksamkeit der Centrifuge. Bei der filtrierten und centrifugierten Milch nahm der Säuregehalt schneller zu als in der Rohmilch; bezüglich des Gerinnens verhielt sich die rohe wie die gereinigte Milch. *Rh.*

Paul Bohrisch und Adolf Beythien. Über den Schmutzgehalt der Milch[1]). — Vff. haben an einer Reihe von Milchproben den Säuregehalt nach Thörner und Pfeiffer, sowie den Schmutzgehalt der *Milch* nach Renk und Stutzer ermittelt. Diese von den Vffn. untersuchten, nach Dresden eingeführten Milchproben zeigten einen relativ niedrigen Schmutzgehalt. Nur 3 Proben wiesen einen höheren Schmutzgehalt als den von Renk angegebenen Mittelwert von 10 mg in 1 l auf. und nur eine Probe zeigte einen solchen von 24 mg. Der durchschnittliche Schmutzgehalt der im Winter untersuchten Milchproben betrug 6,3 mg, der im Sommer eingeführten Milch nur 2,6 mg in 1 l. Bei Bestimmung des Säuregrades wurden für 100 ccm Milch 14,2 bis 15,7 ccm $^{1}/_{10}$ n-KOH verbraucht. Auch die Keimzahl der Milchproben wurde festgestellt, doch konnten gesetzmäßige Beziehungen zwischen Schmutzgehalt, Säuregrad und Keimzahl nicht aufgefunden werden. *Tr.*

H. Schrott-Fiechtl. Über das Konservieren von Milchproben zum Zweck der Untersuchung[2]). — Bei Anwendung von Konservierungsmitteln muß man, um die durch diese bedingte Verdünnung zu berücksichtigen, eine Korrektur anbringen. Vf. empfiehlt daher statt dessen, die betreffenden Proben zu pasteurisieren, und zwar zweckmäßig in dem von ihm[3]) früher beschriebenen *Thermophorschmalzkessel.* Dieser wird mit sd. W. gefüllt, nach 8 bis 10 Min. werden die Milchproben bei 78 bis 82° hineingestellt und 1 bis 2 Stdn. bei dieser Temperatur gelassen. Nach dem Herausnehmen werden sie gut verkorkt in das Bassin eines fließenden Brunnens gestellt. Die so behandelten Proben halten sich 14 Tage lang. *Rh.*

Günther und Thierfelder. Weitere Untersuchungen zur Frage der spontanen Milchgerinnung. Vorläufige Mitteilung[4]). — Bei der Wiederaufnahme ihrer Untersuchungen[5]) infolge der Einwände von Kozai[6]) fanden Vff., daß die Natur der bei der spontanen Milchgerinnung gebildeten *Milchsäure* je nach den äußeren Bedingungen zu wechseln scheint, ohne daß man eine genügende Erklärung dafür bisher zu finden vermag. Jedenfalls hat die Temperatur, bei der die Gerinnung der *Milch* erfolgt, in den Grenzen von 18 bis 37° kaum einen bestimmten Einfluß auf die Art der gebildeten Milchsäure. Bisher haben Vff. als Ursache der spontanen Milchgerinnung nur den bereits beschriebenen Rechtsmilchsäure produzierenden Bacillus ermitteln können. *Rh.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **3**, 319—324. — [2]) Milchzeit. **29**, 180; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 926. — [3]) Milchzeit. **28**, 630. — [4]) Hyg. Rundsch. **10**, 769—771; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 730—731. — [5]) Arch. Hyg. **25**, 164. — [6]) Zeitschr. Hyg. **31**, 337; JB. f. 1899, S. 1136.

P. Vieth und M. Siegfeld. Acidität der Milch [1]). — Über ein Jahr ausgedehnte Beobachtungen an 3 bzw. 5 Viehherden in London bzw. Hameln ergaben, daß der natürliche Säuregrad der *Milch* sehr beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, die auch im Winter sich zeigen, demnach nicht von beginnender Säuerung herrühren können. Die Differenzen betrugen bei den einzelnen Herden bis 9,5° bei Anwendung von Barytlauge zur Titration; die Bestimmung mit Natronlauge ergab andere Werte, ohne daß eine Konstanz in diesen Differenzen bei Anwendung von Baryt- oder Natronlauge sich erkennen ließ. Die natürliche Acidität der Milch ist demnach keine konstante Größe. Immerhin wäre es wohl zu erreichen, daß die Milch in unverändert süßem Zustande an die Sammelmolkereien geliefert wird. *Rh.*

H. Droop-Richmond und J. Bristowe P. Harrison. Notizen über saure Milch [2]). — Das von Weibull [3]) empfohlene Verfahren zur Bestimmung der D. von saurer *Milch* haben Vf. etwas modifiziert. Sie geben zu 100 ccm der sauren Milch 5 ccm starkes NH_3 und bringen, je nach der Stärke des NH_3, eine Korrektur von 0,0065 bis 0,0070 an. De Koningh [4]) hat an Stelle von NH_3 zu demselben Zwecke NaOH (1,030) angewandt und gefunden, daß eine konstante Korrektur von 0,0008 den erhaltenen Resultaten zuzuzählen ist. Diese Korrektur ist nun, wie Vff. zeigen, nicht konstant, sondern schwankt, entsprechend dem Säuregrade der Milch. Vff. haben anorganische und organische Säuren mit NH_3 bzw. NaOH neutralisiert und die Änderung der D. geprüft. Bei starken Säuren war die Veränderung der D. beim Neutralisieren mit NH_3 viel geringer als bei NaOH. Bei Milch bedingt jeder Säuregrad eine Erniedrigung der D. um 0,00002, und unter Zugrundelegung dieser Korrektur sind die Resultate genau. Trotzdem ist die Methode von Weibull derjenigen von de Koningh vorzuziehen. *Der Punkt, bei welchem Milch als sauer angesehen werden kann, und über das Verhältnis der Säuerung in Gegenwart oder Abwesenheit von Konservierungsmitteln.* Beim Kochen gerinnt Milch bei 33 Säuregraden, d. h. wenn sie 13° mehr hat als frische Milch, die 20° an Säure zeigt. Ohne Kochen gerinnt Milch bei 85° Säure. Es wurde von den Vffn. ferner die Säuremenge festgestellt, die nötig ist, um beim Kochen Milch zum Gerinnen zu bringen, bei H_2SO_4 waren es 8,8, bei HCl 8,6, bei Oxalsäure 28 bis 29, bei Milchsäure 9,7 ccm $^1/_{10}$ n-Säure. Der Säuregrad der Milch ist nicht allein auf die Milchsäure zurückzuführen, da bei frischer Milch er nicht von der freien Säure, sondern von den ein- und zweibasischen Phosphaten abhängt. Als Konservierungsmittel wurde ein Gemisch von Borax und Borsäure, sowie HCOH bei den weiteren Versuchen benutzt. Hierdurch wird jedoch verhältnismäßig wenig erreicht, im Sommer müßte man als Minimum 0,99 Proz. Borsäure oder 0,004 Proz. HCOH zugeben, um die Säurebildung herabzusetzen. *Tr.*

Gerda Troili-Petersson. Studien über saure Milch und Zähmilch [5]). — Der in schwedischer *Milch* nachgewiesene Erreger der spon-

---

[1]) Milchzeit. 29, 593—597; Ref. Chem. Centr. 71, II, 922. — [2]) Analyst 25, 116—124. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1679; vgl. JB. f. 1893, S. 2194. — [4]) Analyst 24, 142; vgl. JB. f. 1899, S. 1134. — [5]) Zeitschr. Hyg. 32, 361—374; Ref. Chem. Centr. 71, I, 307.

tanen Milchgerinnung ist mit den in dänischer und in deutscher Milch aufgefundenen Säuremilchbakterien offenbar sehr nahe verwandt, so daß Vf. alle diese Bakterien als eine Kollektivart ansieht und sie mit dem von Leichmann gegebenen Namen *Bact. lactis acidi* bezeichnet. Von diesen Bakterien unterscheidet sich das Bakterium der schwedischen Zähmilch, Langmilch, *Bact. lactis longi*, wohl nur biologisch durch die Art der Gärung, die es in Milch und anderen zuckerhaltigen Nährböden hervorruft. Reinkulturen von Bact. lactis acidi wie von Bact. lactis longi rufen in steriler Milch eine Milchsäuregärung hervor, wobei *d-Milchsäure* entsteht. Die vom Bact. lactis longi veranlaßte schleimige Gärung liefert bei 15 bis 20° die größte Menge der dabei sich bildenden fadenziehenden Substanz und verläuft bei 30° am schnellsten. *Rh.*

Chr. Barthel. Einige Versuche über die Bildung von Essigsäure in Milch durch Milchsäurebakterien[1]). — Bei der Umwandlung des Milchzuckers in *Milchsäure* entstehen als weitere Prodd. Essigsäure, A., sowie CO_2. Nach den Versuchen des Vfs. steigt die Menge der gebildeten *Essigsäure* in dem Maße, in dem die Temperatur der Milch sinkt, obwohl die Differenzen geringfügig sind. Die wenigste Essigsäure wird gebildet, wenn die Milchsäurebakterien am besten gedeihen und sich entwickeln. Die Milchsäurebakterien ziehen die Abwesenheit der Luft einer starken Luftzufuhr vor, und gerade bei Abwesenheit von Luft wird die meiste Essigsäure gebildet. Bei etwas über 30° gedeihen sie am besten, und es entsteht die wenigste Essigsäure. Die Essigsäure ist gewissermaßen als pathologisches Prod. des Zellenlebens der Milchsäurebakterien anzusehen, ähnlich wie bei der Alkoholhefe. *Tr.*

Gustav Walck. Über Milchsäurebestimmung mittels Alkohol[2]). — Zur genauen Bestimmung des Säuregrades der *Milch* dient die Titration mittels Phenolphtaleïn als Indicator. Annähernd erfährt man den Säuregrad bei Zusatz von 68%igem A. Vf. hat nun die Beziehungen zwischen Säuregrad und der A.-Menge, die zur Gerinnung nötig ist, studiert und gefunden, daß, je geringer die zum Eintreten einer Gerinnung nötige Menge 68%igen A. ist, um so höher liegt der Säuregrad der Milch. Milch, die mit dem gleichen Vol. A. nicht gerinnt, zeigt nur geringen Säuregehalt und ist für Kindermilch geeignet. Zeigt die Milch bei gleicher Behandlung flockige Gerinnung, so ist sie schon über das Inkubationsstadium hinaus und als Kindermilch nicht mehr brauchbar. Milch, die zur Gerinnung kleinere Mengen A. braucht, ist stark sauer und wird beim Kochen sofort gerinnen. Solche ist für den Genuß unbrauchbar. *Tr.*

Umberto Morini. Modifikationen zur Methode von Duclaux für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in der Milch und in der Butter[3]). — Vf. verwendet statt 2 bis 3 g, wie Duclaux[4]), 20 g *Butter* und extrahiert mit dem von O. Förster[5]) angegebenen App. In dieser Weise gibt die Duclauxsche Methode sehr zuverlässige Werte auch bei Butter, die viel W. und Proteïnsubstanzen enthält. *Rh.*

---

[1]) Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. 6, II, 417—420. — [2]) Pharm. Zeitg. 44, 906—907. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 517—530. — [4]) Le lait 1887, S. 20, 176; Principes de laiterie 111, 258. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 27, 30.

A. Reinsch und H. Lührig. Über die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Wert für die Beurteilung von Marktmilch [1]). — Obgleich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen der gewichtsanalytisch ermittelten und der nach der Fleischmannschen Formel berechneten Trockensubstanz besteht, so hat Vf. doch an einem reichlichen Untersuchungsmaterial mit dem Fortschreiten des Alters der *Milch* unter Umständen einen nicht unbedeutenden Verlust an Trockensubstanz konstatiert. Trotzdem konnte bei einem solchen Rückgang an Trockensubstanz auffallenderweise keine oder nur eine belanglose Veränderung der D. nachgewiesen werden, abgesehen von einer geringen Zunahme, welche die D. der Milch in den ersten Stunden nach der Entnahme erleidet. Da bis zum Gerinnen der Milch eine Zers. des Milchfettes ausgeschlossen erscheint, so muß die aus diesen beiden Faktoren nach der Fleischmannschen Formel berechnete Trockensubstanz die gleiche sein, einerlei, ob die Milch wenige Stunden oder mehrere Tage alt ist. Der Substanzverlust muß daher beim Eindampfen und Eintrocknen erfolgen. Da die gewichtsanalytisch ermittelte Trockensubstanz mit dem Alter der Milch variabel ist und man bei einer Marktmilch über das Alter derselben nicht unterrichtet sein kann, so darf man bei der Ableitung einer etwa vorliegenden Verfälschung nur die aus D. und Fett nach der Fleischmannschen Formel berechneten Werte zugrunde legen. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Trockensubstanz kann als Kontrolle dienen, darf aber nie ausschlaggebend sein. Verwerflich ist die Methode, aus Trockensubstanz und D. das Fett zu berechnen. Um die Frage zu entscheiden, ob ein H_2O-Zusatz zur Milch erfolgt ist, bringen Vff. die Milch im Brutschrank zum Gerinnen, filtrieren dann durch ein doppeltes Filter und ermitteln mittels Pyknometer die D. des fast klaren, schwach opalescierenden Serums. Hierbei ist es fast gleichgültig, ob man die D. nach 24 oder 48 Stdn. ermittelt. Größere Differenzen machen sich erst bemerkbar, wenn man nach einer Aufbewahrung von mehr als 3 Tagen nach dem Gerinnen der Milch die D. bestimmt. *Tr.*

Th. Schuhmacher. Über den Wert des Lactodensimeters bei der polizeilichen Milchkontrolle [2]). — Bezugnehmend auf einen Hamburger Polizeibericht, nach welchem durch Verwendung der Milchwage durchaus sichere Ergebnisse erzielt werden sollen, zeigt Vf. an Hand einiger Beispiele, wie wenig Sicherheit die Milchspindelung allein zu bieten vermag. *Tr.*

J. Boy-Esens. Schwankungen im Fettgehalt der Milch und Fettgehaltsbestimmungen einzelner Kühe [3]). — Nach zweijährigen Beobachtungen des Vfs. betragen die Unterschiede zwischen Morgen- und Abendmilch oft bis 1 Proz. Fett; ebensolche Schwankungen zeigten sich zwischen den einzelnen Tageslieferungen. Auch betrug der Fettgehalt der *Milch* von den untersuchten Oldenburger Kühen manchmal unter 2 Proz. Eine Kuh hatte in der Zeit vom 30. Januar bis 10. Februar 1900 nur einen Fettgehalt von 1,3 bis 2,3 Proz. *Rh.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 521—531. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 26. — [3]) Milchzeit. 29, 501—503; Ref. Chem. Centr. 71, II, 587.

Norman Leonard. Die Beziehung zwischen spezifischem Gewicht, Fett und Nichtfettrückstand in Milch[1]). — Vf. hat 137 Proben von *Milch* untersucht und gefunden als durchschnittliche Zus.: D. 1,0293, Gesamtrückstand 11,05, Fett 2,94, Nichtfett 8,11 Proz. Bezeichnet man mit G die D., mit F das Fett und mit S den fettfreien Trockenrückstand, so gilt Gleichung $G = S.s - F.f$, worin f und s die Zahl der Einheiten bedeuten, durch welche die D. (W. = 1000) erhöht oder erniedrigt wird durch je 1 Proz. von Nichtfettrückstand und Fett. Die Werte von s und f sind nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und führen zu der Gleichung $G = 3{,}905\,S - 0{,}815\,F$. Vergleicht man die aus dieser Formel berechnete Fettmenge mit dem experimentell gefundenen Werte, so liegt die Fehlergrenze zwischen — 0,33 und + 0,35; bei 70 Proz. der Analysen war der Unterschied nicht größer als 0,1, bei 90 Proz. nicht größer als 0,2, der wahrscheinliche Irrtum ist ± 0,078. Die Größe der Fehlergrenze ist aber verschieden je nach der Jahreszeit, in der die Milch gesammelt ist. Ist K der Faktor, der sich mit der Jahreszeit ändert, so erhält man die Gleichung $F = a.T - b.G + K$, oder nach Einsetzung der Konstanten $F = 0{,}796\,T - 0{,}21\,G + 0{,}30$. Da nun K sich ändert für jeden Monat, so ist die genannte Gleichung zu schreiben

$$F = {}^4/_5 \left(T - \frac{G}{4}\right) + (0{,}3 - 0{,}004\,T - 0{,}01\,G).$$

Zum gewöhnlichen Gebrauch genügt jedoch die Formel $F = {}^4/_5 \left(T - \frac{G}{4}\right)$.

Tr.

H. Droop-Richmond. Die Zusammensetzung von Milch und Milchprodukten[2]). — Vf. hat an einer sehr großen Zahl von Milchproben die Zus. der Morgen- und Abendmilch in den verschiedenen Monaten des Jahres ermittelt. Bei der Morgenmilch wurden im Durchschnitt folgende Zahlen erhalten: D. 1,0324, Gesamtrückstand 12,51, Fett 3,57, Nichtfett 8,94, bei Abendmilch D. 1,0321, Gesamtrückstand 12,83, Fett 3,90, Nichtfett 8,93. An drei besonderen Proben zeigt Vf. weiterhin, daß, wenn bei natürlichen Proben das Nichtfett gering ist, die Proteïde und Asche normal sind, der Milchzucker hingegen fällt. Früher machte Vf. die Annahme, daß $G + F$ annähernd konstant sind. Dies trifft nicht zu bei anormalen Proben. Jede Milch, ob anormal oder nicht, paßt sich aber folgenden Gesetzmäßigkeiten an: 1. $(S - L)\,\frac{100}{100 - F}$ übertrifft 4 Proz., 2. $G + F - 4\,L$ übertrifft 16,0 (S = Nichtfett, L = Milchzucker, F = Fett). Timpe hat in reiner Milch die Beziehung zwischen Proteïden und Fett durch die Formel $P = 2 + 0{,}35\,F$ ausgedrückt und will eine Verfälschung durch die Abweichung zwischen gefundenem und berechnetem Proteïngehalt feststellen. Vf. kann sich mit dieser Formel nicht einverstanden erklären, da die Zahl der von genanntem Autor untersuchten Milchproben nicht ausreichend sein kann, um daraus einen allgemeinen Schluß zu ziehen, und die Grenzen, innerhalb deren diese Formel anwendbar ist, zu eng sind. Zum Schluß äußert sich Vf. noch

[1]) Analyst 25, 67—69. — [2]) Daselbst, S. 225—233.

über die Ansicht von Storch, wonach die Fettkügelchen der Milch von einer Mucoidmembran umgeben sein sollen, sowie über die von Dupouy vorgeschlagene Verwendung von p-$C_6H_4(NH_2)_2$, um gekochte von frischer Milch mittels dieses Reagens unterscheiden zu können. *Tr.*

R. Lézé. Bestimmung des Fettes in der Milch [1]). — Nach der Methode von Ramschen-Fouard bereitet man als Reagens eine Lsg. von 8 g KOH in 10 ccm reinem NH_3, 55 ccm A., 15 ccm Amylalkohol und füllt mit NH_3 zu 100 ccm auf. 10 ccm dieser Mischung gibt man zu 36 ccm *Milch* in ein Kölbchen von 50 bis 60 ccm Inhalt mit langem Hals, der in ccm, im Umfange von 2 bis 3 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. Man stellt dann unter Schwenken 10 Minuten in ein siedendes Wasserbad, bringt durch w. W. das sich klar abscheidende Fett in den Hals des Kölbchens, stellt in W. von 40° ein und liest die Fettschicht bei dieser Temperatur ab. Bei 40° besitzt Milchfett im Durchschnitt das spez. Gew. 0,90. Der vierte Teil des abgelesenen Vol. zeigt g Fett in 1 Liter Milch an. *Rh.*

M. Lindet. Neues Verfahren der Fettbestimmung in Molkereiprodukten [2]). — Dieses Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Kaseïns in einer konz. Resorcinlsg. 100 ccm einer Lsg. von 100 g Resorcin in 100 ccm W. lösen bei 15° bis 23 Proz. Kaseïn. In Ggw. von Resorcin verschwindet bei Milch bei Wasserbadwärme die Emulsion und die Fettsubstanz geht nach oben. Die *Milch* versetzt man vorher mit einigen Tropfen Sodalsg., so daß ihre Alkalinität 0,4 Proz. nicht überschreitet, schüttelt anfangs während des Erhitzens nach Zusatz der Resorcinlsg. stark, dann leicht, bis sich ein Teil des Fettes an der Oberfläche der Fl. sammelt. Um besser beobachten zu können, gibt Vf. etwas Farbstofflsg. hinzu und liest dann in einem graduierten Rohre die Fettschicht an der Skala ab. Auch für die Fettbestimmung im Käse eignet sich dieses neue Verfahren. *Tr.*

Lindet. Neues Verfahren zur Bestimmung von Fett in Molkereiprodukten [3]). — Das Verfahren zur Fettbestimmung in *Milch* und *Käse* beruht auf der Löslichkeit von Kaseïn in einer konz. Lsg. von Resorcin (vgl. Tsvett [4]). Bei Ggw. von Resorcin entemulgiert sich die Milch sofort bei Wasserbadtemperatur, das Fett steigt an die Oberfläche, und sein Vol. wird in einem vom Vf. besonders konstruierten App. (Bezugsquelle desselben Jolliot, Paris, Rue Flatters) abgelesen. In diesem App. werden 5 ccm *Milch* mit 5 g Resorcin, 2 Tropfen Soda unter Zusatz einer Farbstofflsg. (Gentianviolett oder Fuchsinrot) erhitzt. 1 g des Butterfettes ergibt bei Wasserbadtemperatur ein Vol., das einem solchen von 1,154 ccm, gemessen bei 15°, entspricht. Hierauf gründet sich die Umrechnung des abgelesenen Vol. in Gew.-Proz. Von *Käse* wird 1 g mit etwa 15 ccm einer w. Lsg. von 100 g Resorcin in 100 ccm W. erhitzt. *Rahm* ist entsprechend mit W. zu verdünnen. Nach der obigen Methode fand Vf. den Fettgehalt in *Brie* zu 37,4, in *Camembert* zu 29,5, in *Rocquefort* zu 41,7 und in *Gruyère* zu 33,8 Proz. *Rh.*

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 371—372; Ref. Chem. Centr. 71, I, 69. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 11, 368—373. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 409—413. — [4]) Compt. rend. 129, 551; JB. f. 1899, S. 2575.

Joseph F. Geisler. Die Bestimmung von Fett in versüßter kondensierter Milch [1]). — Bei der Adamschen Methode empfiehlt es sich, nur 1 g kondensierte *Milch* für einen Filtrierpapierstreifen von 22 × 2,5 Zoll (fettfrei) bei 4- bis 5 stündiger Extraktion zu verwenden, da sonst durch den in der Milch enthaltenen Rohrzucker ein Teil des Fettes zurückgehalten werden kann. Die Asbeströhrenmethode gibt ohne Extraktion mit W. keine annehmbaren Resultate. *Rh.*

E. H. Farrington. Die Bestimmung von Fett in gesüßter kondensierter Milch nach der Babcockmethode [2]). — 40 bis 60 g der *Milch* werden mit W. auf 200 ccm aufgefüllt, von dieser Fl. werden 17,6 ccm, wie üblich, mit 3 ccm H_2SO_4 centrifugiert. Die Zuckerlsg. wird abgegossen, der abgeschiedene Quark nochmals mit W. durchgeschüttelt und wieder mit 3 ccm H_2SO_4 centrifugiert. Alsdann führt man mit dem Quark wie mit gewöhnlicher Milch die Fettbestimmung aus, nachdem man 10 ccm W. und 17,5 ccm H_2SO_4 hinzugefügt hat. Vf. erhielt nach dieser Methode gut übereinstimmende Zahlen. *Rh.*

Albert E. Leach. Die Bestimmung von Fett in kondensierter Milch [3]). — Die Babcocksche Methode läßt sich nicht direkt anwenden, da der in der *kondensierten Milch* vorhandene Zucker mit H_2SO_4 schwarze kohlige Massen bildet. Auch die Adam-Soxhletsche Methode ist nicht verläßlich, weil der vorhandene Zucker in größeren Mengen die Fetteilchen so fest einhüllen kann, daß sie mit Ä. kaum extrahiert werden können. Vf. hat bereits vor Jahren [4]) eine Abänderung der Babcockschen Methode angegeben, die verläßliche Resultate liefert. Nach derselben werden 40 g der kondensierten Milch mit W. auf 100 ccm aufgefüllt, 25 ccm der gut gemischten Milch, entsprechend 10 g der ursprünglich kondensierten, in das übliche Babcockröhrchen übergeführt, mit W. bis zur Marke aufgefüllt, mit 4 ccm $CuSO_4$-Lsg. von der Stärke einer Fehlingschen Lsg. gefällt und dann durch Centrifugieren das Fett zusammen mit den Proteïden von der Zuckerlsg befreit. Alsdann führt man, wie üblich, nach Zusatz von W. und H_2SO_4 die Fettbestimmung nach Babcock aus. Bei Abwesenheit von Rohrzucker kann man natürlich direkt die Babcocksche Methode auf kondensierte Milch anwenden. *Rh.*

C. H. Eckles. Zur Fettbestimmung in der Sahne [5]). — Dieselbe kann ebenfalls nach Babcock geschehen, wenn man ein bestimmtes Gew. *Sahne* mit einem vielfachen Gew. W. verd. Da die 17,6 ccm-Pipette 18 g Milch liefern soll, muß man bei Anwendung derselben zur Sahnebestimmung folgende Korrekturen anbringen. Bei einem Fettgehalt der Sahne von 10 bis 12 Proz. muß man 0,1; bei 13 bis 14 Proz.: 0,2; bei 15 bis 17 Proz.: 0,3; 18 bis 20 Proz.: 0,4; 21 bis 23 Proz.: 0,5; 24 Proz.: 0,6; 25 Proz.: 0,7; 26 bis 27 Proz.: 0,8; 28 bis 29 Proz. 0,9; 30 Proz.: 1,0; 31 Proz.: 1,1; 32 bis 33 Proz.: 1,2; 35 Proz.: 1,4; 36 Proz.: 1,5; 37 Proz.: 1,6; 38 Proz.: 1,7; 40 Proz.: 1,8 Proz. Fett addieren. Alsdann stimmen die ermittelten Fettgehalte bei der

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 637—645. — [2]) Amer. Chem. J. **24**, 267—270. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 589—591. — [4]) Annual Report of the Massachusetts State Board of Health for 1896. — [5]) Iowa Agricultural College experiment Station **52**, 31—42; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1165—1166.

Pipettierung und Wägung gut überein. Bei Ggw. von Luftblasen in der Sahne kann man die Verdünnung nur nach Gew. vornehmen, ebenso muß man es bei saurer Sahne machen. Frisch centrifugierte Sahne nimmt nach mehrstündigem Stehen scheinbar an Fett zu, und zwar infolge der Volumenverminderung durch Entweichen der eingeschlossenen Luft. Beim Pasteurisieren beobachtet man eine Konz. durch Wasserverdampfung. *Rh.*

H. C. Lythgoe. Schnell ausführbare Methode zum Nachweis von „Anilinorange" in Milch [1]). — In einer Porzellanschale werden 15 ccm *Milch* mit dem gleichen Vol. HCl (D. 1,2) versetzt und die Schale langsam hin und her bewegt. Ist *Anilinorange* zugegen, so ist das ausgefällte Kaseïn rosa gefärbt; anderenfalls ist es weiß bis gelblich. Will man gleichzeitig auf *Formaldehyd* prüfen, so kocht man die Milch nach Versetzen mit dem gleichen Vol. konz. HCl und einigen Tropfen $FeCl_3$ auf. Färbt sich die Lsg. purpurrot, so ist HCOH zugegen. *Bsch.*

Henry Leffmann. Die angebliche Verfälschung von Milch mit Gehirnmasse [2]). — Entgegen König [3]) kommt nach Vf. eine derartige Verfälschung vor, wie auch schon von anderen Chemikern gezeigt worden. Vf. hat zu entrahmter *Milch* gut entschälte und durch ein engmaschiges Sieb gepreßte Kälbergehirnmasse hinzugefügt und derartige Zusätze von Nervensubstanz unter dem Mikroskop nachweisen können. Auch beim Veraschen derartiger Milch kann man am Geruch die Ggw. fremder tierischer Bestandteile erkennen. Im übrigen aber verhält sich eine derartig verfälschte Milch ganz wie reine. *Rh.*

Rheinische Nährmittelwerke Aktiengesellschaft in Köln a. Rh. und Berlin. Verfahren zum Herstellen künstlicher steriler Milch. [D. R.-P. Nr. 112687] [4]). — Die *Kunstmilch* für Säuglinge wird durch Mischen der einzelnen Bestandteile, welche vorher jeder für sich in entsprechender Weise sterilisiert wurden, aufgebaut. *Oett.*

P. Süß. Zum Nachweis von Natriummono- und -bicarbonat in der Milch [5]). — Um geringe Mengen von Alkalicarbonat in Milch sowie auch in Brunnenwasser nachzuweisen, schlägt Vf. eine 0,2 %ige alkohol. Alizarinlsg. vor. Eine Rosafärbung ist noch bemerkbar, wenn die Milch 0,05 g Carbonate in 100 ccm enthält. Rosolsäurelsg. erwies sich als nicht so empfindlich. Mittels Alizarinlsg. kann man dest. W. sehr gut von Brunnenwasser unterscheiden. *Tr.*

P. Süß. Über den Salicylsäurenachweis in der Milch [6]). — Bezugnehmend auf die Mitteilung von Langkopf [7]) teilt Vf. mit, daß der Citronensäuregehalt der Kuhmilch (0,17 bis 0,2 Proz.) praktisch den Salicylsäurenachweis in letzterer nicht beeinflußt. Die Milch wurde nach einem Verfahren, das Soxhlet bei HNO_3-Nachweis in Milch vorgeschlagen, koaguliert, indem 100 ccm Milch mit 1,5 ccm 20 %iger $CaCl_2$-Lsg. auf 80° erwärmt wurden. Das abfiltrierte Serum läßt man dann tropfenweise in eine 50 ccm hohe Ätherschicht einfallen, trennt die Ätherschicht ab, verdunstet und prüft den mit wenig W. auf-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 813—814. — [2]) Daselbst, S. 356—359. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **2**, 256. — [4]) Patentbl. **21**, 1126. — [5]) Pharm. Centr.-H. **41**, 465—466. — [6]) Daselbst, S. 437—438. — [7]) Daselbst, S. 335 u. 411.

genommenen Rückstand mit $FeCl_3$ auf Salicylsäure. Auf diese Weise ließ sich in 100 ccm Milch noch 0,005 g Säure erkennen. *Tr.*

Albert E. Leach. Fremde Farbstoffe in der Milch [1]). — Von 23098 Milchproben in den Jahren 1894 bis 1898 waren in Massachusetts 0,6 Proz. mit fremden Farbstoffen gefärbt. Von diesen Milchproben enthielten etwa 88 Proz. Orleans, 10 Proz. Anilinorange und 2 Proz. Karamel. Der Nachweis geschah in folgender Weise: 150 ccm der *Milch* werden in der Hitze durch Essigsäure koaguliert, die Molken abgegossen, der Quark abgepreßt und mit Ä. extrahiert. Orleans läßt sich im Ä.-Extrakt durch Verdampfen desselben auf dem Wasserbade. Alkalischmachen mit NaOH und Filtrieren über ein angefeuchtetes Filter an der Orangefärbung des Filtrats erkennen, die auf Zusatz von Zinnchlorid in Hellrosa übergeht. Bei ungefärbter Milch ist der fettfreie Quark vollkommen weiß. Enthält die Milch Karamel oder Anilinorange. so ist derselbe braun bzw. orange. Man schüttelt mit konz. HCl. Nimmt die Lsg. dabei allmählich eine Blaufärbung an, so zeigt dies die Ggw. von Karamel bei ursprünglicher Braunfärbung an; geht die Lsg. sofort in Rosa über, so ist Anilinorange anzunehmen. *Rh.*

N. Zuntz und Ussow. Über die Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in der Butter [2]). — Das Fett der Kuhmilch ist reich an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, dasjenige der Menschen- und Hundemilch zeigt nur wenig derselben. In der Annahme, daß die *flüchtigen Fettsäuren* der Kuhmilch von der Fettsäure herrühren könnten, die bei der Verdauung und Gärung aus Kohlehydraten im Magen der Wiederkäuer entstehen, fütterte Vf. eine säugende Hündin mit Butter, bzw. Buttersäure und buttersaurem Na. Hierdurch trat aber keine Erhöhung an flüchtigen Säuren im Milchfette der Hündin ein. Es scheint demnach, als wenn die flüchtigen Säuren in der Milchdrüse sich bilden. In der Lactationsperiode tritt eine Verminderung der an sich schon geringen Menge flüchtiger Fettsäuren ein. *Tr.*

C. Estcourt. Vergleich von Butter aus verschiedenen Ländern [3]). — Im ganzen hat Vf. 250 verschiedene Proben von *Butter* untersucht. Der Prozentgehalt an W. betrug bei Butter aus Finnland 8 bis 18 Proz., Dänemark 9 bis 18 Proz., Irland 9 bis 20 Proz., Schweden 11,8 bis 17,8 Proz., Canada 10 bis 19,4 Proz., Deutschland 11,4 bis 14,8 Proz.. Finnländische Butter enthielt 8,3, dänische 5,3, irländische 5 bis 46. canadische 9 Grains pro Pfund Borsäure. Die Reichertzahl ergab bei finnländischer Butter 11,9 bis 17,6, bei dänischer 12,5 bis 17,0, bei irischer 12,8 bis 15,5, bei schwedischer 13,7 bis 16,2, bei canadischer 13 bis 15,5, bei deutscher 13,5 bis 16,2. *Tr.*

Harald Faber. Über die Zusammensetzung der dänischen Butter [4]). — Bei 12000 Proben dänischer *Butter*, die innerhalb 9 Jahren untersucht wurden, betrug der Wassergehalt 13,68 bis 14,32 Prozent. Die Reichert-Wollny-Zahl ist im Winter und Frühling bei dieser Butter höher als im Sommer, am niedrigsten im Herbst. Als Maximum

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 207—210. — [2]) Arch. Anat. Phys., Physiol. Abt., 1900, S. 382—384; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 1135. — [3]) Analyst **25**, 113—116. — [4]) Daselbst, S. 199—201.

wurde 32,6 und 32,5, als Minimum 24,3 und 25,6 gefunden. Bei Fütterung der Kühe mit Baumwollsaatkuchen erhält man bei der Prüfung der Butter, die von der Milch solcher Tiere erhalten wird, zuweilen die Probe von Becchi, ohne daß eine Verfälschung mit Margarine vorliegt. *Tr.*

W. H. Hess und R. E. Doolittle. Methoden zum Nachweis von „Prozeß"- oder aufgefrischter (renovated) Butter [1]). — Sogenannte *Prozeßbutter* wird aus minderwertiger Butter durch Umschmelzen, Entfernen des Quarks und Einrühren von Milch gewonnen. Hinsichtlich des Fettes unterscheidet sich die Prozeßbutter nicht von gewöhnlicher, wenn man auch jedenfalls noch auf etwaige Verfälschungen des Butterfettes durch Oleomargarine u. dgl. zu prüfen haben wird. Während aber gute Butter beim Erhitzen schäumt, stößt und spritzt Prozeßbutter wie wasserhaltiges Fett. Die durch Schmelzen der Butter, durch Abgießen von Fett befreiten und mit Ä. gewaschenen Proteïde bilden bei guter Butter eine amorphe, gleichmäßige, bei Prozeßbutter eine rauhe, körnige, unzusammenhängende Masse. Im ersteren Falle handelt es sich um Proteïde des Rahmes, im letzteren um die der Milch. Die ersteren lösen sich nur bei längerer Einw. in Säure oder Alkali, das Kaseïn dagegen leicht. Prozeßbutter bildet im Gegensatz zur guten Butter bei 45 bis 50° selbst bei 1 bis 2 tägigem Stehen keine klare Fl. Dekantiert man dieses Fett und filtriert die wäss. Lsg., so gibt dieses Filtrat beim Kochen nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure einen flockigen, weißen Niederschlag. Reine Butter gibt dabei nur eine Trübung. Das Verhältnis zwischen Kaseïn und Albumin wurde in der Prozeßbutter zu 8,6 : 1 bestimmt, während in der Milch sich dasselbe wie 9 : 1 stellt. *Rh.*

John A. Hummel. Eine Prüfung von Brown und Taylors offizieller Methode zur Erkennung von Butter [2]). — Schmilzt man *Butter* und läßt sie dann rasch in einem Strom kalten Wassers abkühlen, so zeigt normale Butter keine Abscheidung von Fettkriställchen. „Renovated"-Butter gibt dagegen im Polarisationsmikroskop ein blaugelbes, buntes, teilweise kristallinisches Bild. Ähnlich verhält sich Butter, die mit Oleomargarine verfälscht ist. Nach diesem Verfahren, das von Brown und später von Taylor vorgeschlagen worden, lassen sich, wie Vf. an drei Mikrophotographien dartut, Verfälschungen von Butter nachweisen. *Rh.*

C. A. Crampton. Die Brown-Taylor-Richardssche Methode zur mikroskopischen Identifizierung von Butter [3]). — Das von Hummel [4]) als Brown und Taylors offizielle Methode bezeichnete Verfahren ist nach Vf. mit dem Namen Richards zu belegen, da dieser das Hauptverdienst an der Einführung desselben hat. Verf. betont die Vorteile dieses Verfahrens, das nach Richards einfach auszuführen ist. *Rh.*

A. Ruffin. Über Veränderungen der Konstanten des Butterfettes unter dem Einflusse der Fütterung [5]). — Die Arbeit von Baumert und Falke [6]) enthält nach Vf. manche Widersprüche mit den sonst

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 150—152. — [2]) Daselbst, S. 327—329. — [3]) Daselbst, S. 703—705. — [4]) Daselbst, S. 327; vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 383—385; Ref. Chem. Centr. 71, I, 69—70. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1, 665; JB. f. 1898, S. 1180.

gefundenen analytischen Konstanten. Bei ähnlichen Untersuchungen hat Vf. bei Fütterung mit Ölkuchen die in der Tabelle zusammengestellten Schwankungen beobachtet:

	Refraktion			Verseifungszahl			Flüchtige Fettsäuren		
Gewöhnliches Futter, Heu, Luzerne .	30	bis	33	224	bis	232	27,6	bis	34,9
Baumwollsaatkuchen	28,5	„	30	222	„	228	26,4	„	29
Desgleichen und gewöhnliches Futter	29,5	„	30	221	„	229	28,4	„	30
Erdnußkuchen	30	„	31	225	„	228	26,9	„	29
Desgleichen und gewöhnliches Futter	28	„	30	221,9	„	229	28	„	32
Kokoskuchen	32	„	33	231	„	240	25,5	„	31

In der Praxis wird man allerdings es kaum jemals mit einer *Butter* zu tun haben, bei der die besondere Ernährungsweise der Kühe zur Geltung kommt. Bei der gewöhnlichen Durchschnittsbutter gleichen sich die Folgen besonderer Fütterungsweise von selbst aus. *Rh.*

Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen des Butterfettes, die Jodzahlen desselben und den Gehalt an flüchtigen Säuren im Butterfett [1]). — Die Untersuchungen betrafen 7834 Butterproben aus 700 bis 800 Meiereien *Dänemarks* in den Jahren 1896 bis 1900. Die Refraktometeranzeigen im Zeissschen Apparate waren bei 25° im Mittel 51,4 (Minimum 48,6, Maximum 54,9). In den Monaten Januar bis April waren sie meist 50,5 bis 51, stiegen dann bis auf 52,8 im Oktober, um in den Wintermonaten meist auf 51 bis 50,2 zu sinken. Man muß daher bei der Beurteilung einer Butter auf Grund der Refraktometerzahl die Jahreszeit berücksichtigen. Erst bei einer Abweichung um mehr als 2,5° von diesen Durchschnittszahlen ist eine Verfälschung einer dänischen Butter anzunehmen. *Margarineproben* (44) ergaben die Brechungszahlen 57 bis 61,5°. Die nach Reichert-Wollny bestimmten flüchtigen Säuren verhalten sich, graphisch dargestellt, umgekehrt wie die Brechungszahlen; ihre Menge war am höchsten im Januar, am niedrigsten im Oktober. Das Minimum war 22,4, die monatlichen Durchschnittszahlen waren 27,5 bis 31,0. Die Hüblschen Jodzahlen der Butter schwankten zwischen 28,7 bis 49,0 und zeigten eine ähnliche Kurve wie die der Brechungszahlen. — Im Frühjahr beim Weidegang nehmen bei alt- wie neumelkenden Kühen die Zahlen für die flüchtigen Säuren ab, bei der Aufstallung nehmen sie zu. In den ersten drei Monaten nach dem Kalben fielen die Brechungszahlen gleichmäßig, um dann bis gegen die Trockenzeit zu steigen, die flüchtigen Säuren verhielten sich umgekehrt. Demgemäß hängen die Hauptschwankungen mit der Lactationszeit zusammen, da Dänemark Dezember bis März meist neumelkende Kühe hat. Bei Butter von einzelnen Kühen sank die Reichert-Wollnysche Zahl bis auf 16,8, die Refraktionszahl stieg bis auf 56,1. Man wird daher bei der Beurteilung von Butter auf Grund sog. Grenzzahlen sehr vorsichtig sein müssen. *Rh.*

---

[1]) 46. Ber. des dän. Vers.-Labor.; durch Milchzeit. **29**, 385—388: Ref. Chem. Centr. **71**, II, 292—293.

A. Partheil und J. von Velsen. Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung [1]). — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Scheij [2]) berichten Vff. über ihre noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen betreffend *Refraktion*. Sie gingen dabei von reinen *Triglyceriden* aus, die aus den Silbersalzen der betreffenden Säuren und Allyltribromid bereitet wurden. Dabei ergab sich, daß mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeigen zu erwarten ist, wie bereits empirisch gefunden war. Die Erhöhung der Reichert-Meisslschen Zahl bewirkt nur so geringe Refraktionsänderungen, daß diese durch die Veränderungen im Oleïngehalt verdeckt werden, eine Tatsache, die schon von Halenke und Hefelmann beobachtet worden. Der von Beckurts und Heiler angenommene Parallelismus zwischen der Reichert-Meisslschen Zahl und dem Temperaturkoëffizienten ließ sich nicht bestätigen. Vff. schließen, daß das Butterfett ganz anders zusammengesetzt ist, wie bisher vermutet wurde, und insbesondere gemischte Triglyceride enthält. — *Experimenteller Teil. Triacetin*, nach verschiedenen bekannten Methoden dargestellt, ließ sich nicht völlig rein gewinnen und ergab bei 15° n_D 1,4328; Temperaturkoëffizient 0,52. *Tributyrin*, aus Silberbutyrat und Allyltribromid bei Ggw. von Xylol gewonnen, ergab, ebenfalls nicht ganz rein, den Temperaturkoëffizienten von 0,514. *Trilaurin*. Darstellung. 50 g Laurinsäure werden, in 1 Liter A. gelöst, mit alkoh. KOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn bis zur Rötung versetzt und mit heißer alkoh. $AgNO_3$-Lsg. gefällt. Das fein zerriebene Silberlaurinat wurde dann mit Tribromhydrin und Xylol zu einem Teig angerührt, im Ölbade unter öfterem Schütteln am Rückflußkühler zunächst auf 140 bis 150° und dann nach Abdestillieren der Hauptmenge des Xylols auf 181 bis 184° erhitzt. Das mit Ä. extrahierte und aus A. umkristallisierte *Trilaurin*, $C_{39}H_{74}O_6$, ergab $D._4^{100}$ 0,8687, n_D bei 100° 1,42464 und den Temperaturkoëffizienten 0,511. *Tripalmitin*. Darstellung wie beim Trilaurin. n_D bei 100° 1,4285, Temperaturkoëffizient 0,517. *Tristearin*. n_D 1,43117 bei 100° und Temperaturkoëffizient 0,5. *Trioleïn* war nicht ganz rein zu gewinnen; ein von Merck bezogenes Präparat ergab $D.^{18}$ 0,91535, n_D 1,46974 bei 8° und den Temperaturkoëffizienten von 0,548. Für *Butterproben* fanden Vff. im Mittel den Temperaturkoëffizienten 0,516, für *Margarine* 0,526, für Erdnußöl 0,546, für ein *Bari-Olivenöl* 0,547, für *Mandelöl* 0,549, für *Cottonöl* 0,569 und für *Sesamöl* 0,571. *Rh.*

A. Lam. Über den normalen refraktometrischen Wert für Butter [3]). — Der in Deutschland als Grenzzahl für die normale Refraktion festgesetzte Wert 44,2 bei 40° ist nach Vf. für holländische *Butter* zu niedrig. Denn in Rotterdam regelmäßig ausgeführte Analysen reiner Butter ergaben im Jahre 1898 im Mittel 45,5, Minimum 43,9 und Maximum 47,3, und im Jahre 1899 im Mittel 45,9, Minimum 44,5 und Maximum 48,0. Vf. betrachtet daher etwa 46,0 als höchste zulässige Refraktometerzahl bei 40° für unverdächtige Butter und empfiehlt, nur Proben mit höherer Refraktometerzahl einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen. Auch empfiehlt Vf., immer bei einer bestimmten Tempe-

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 261—279. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 169; JB. f. 1899, S. 893. — [3]) Chemikerzeit. 24, 394—395.

ratur (40⁰) die Refraktometerzahl zu bestimmen, und womöglich diese Ablesungen bei wenigstens drei nicht zu nahe liegenden Temperaturen, z. B. bei etwa 23°, 34 und 45°, vorzunehmen und daraus die Refraktometerzahl bei 40° und die Differenz pro 1° zu berechnen. *Rh.*

John White. Zeiss' Butterrefraktometer[1]). — Vf. führt ein Zeisssches Butterrefraktometer vor, mit dem er folgende Zahlen erhalten hat:

Fett	Skalenteile bei		
	25°	40°	45°
Butter	50	42	40
Schweinefett, englisches	58,2	50,2	47,9
„ amerikanisches	58,3	50,3	47,7
Margarine	58,5	50,4	47,3
Olivenöl	62	53,5	—
Rapsöl	68,5	60,5	—
Raffiniertes Cottonöl	66,5	58	—
Sesamöl	67,5	59,5	—
Ricinusöl	78	69,5	—
Rohes Leinöl	83	74,5	—
Walrat	54	46,2	—
Lebertran	80	71	—

Verfasser tritt für eine ausgedehntere Verwendung des Butterrefraktometers auch zur Untersuchung von anderen Fetten, wie Butter und Schmalz, ein. *Rh.*

W. Kirchner und R. Racine. Zur Kenntnis der Reichert-Meisslschen Zahl von holländischer Molkereibutter[2]). — 14 *Butterproben*, die unter Aufsicht aus Mischmilch in holländischen Molkereien hergestellt worden waren, ergaben bei der Untersuchung nach den „Vereinbarungen", Heft I des Entwurfs des Reichsgesundheitsamtes, Reichert-Meisslsche Zahlen bis herunter zu 21,8. *Rh.*

S. Vieth. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren[3]). — Die Tatsache, daß eine *Butter* aus dem Norden Hannovers mit der Reichert-Meisslschen Zahl 22,5 als verfälscht erklärt wurde, gab Vf. Veranlassung, ein Jahr lang Butter aus vier hannoverschen Molkereien zu untersuchen. Dieselbe ergab Reichert-Meisslsche Zahlen, die im Herbst unter 25 lagen und bei zwei ostfriesischen Molkereien sogar 22,8 erreichten. Ursachen für die Schwankungen der Reichert-Meisslschen Zahlen ließen sich bisher nicht erkennen, zumal auch bei den einzelnen Molkereien die Zahlen zwischen 22,8 bis 31,3 sich bewegten. Jedenfalls tritt beim Voranschreiten der Lactationsperiode ein Rückgang der flüchtigen Fettsäuren ein und scheint damit in Zusammenhang zu stehen. *Rh.*

Anton Seyda. Über die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach der Methode von Leffmann-Beam durch Glycerin-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 1089—1090. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1238. — [3]) Milchzeit. 28, 785—787; Ref. Chem. Centr. 71, I, 233.

onverseifung [1]). — Die Angabe von König [2]), daß zur Neutralin der 20 ccm Glycerinnatronlauge 5 ccm einer H_2SO_4 (80 ccm konz. H_2SO_4 + 400 ccm W.) genommen werden soll, ist falsch, uf diese Weise zu niedrige Reichert-Meisslsche Zahlen erhalten en. Allerdings genügt schon eine Neutralisation der Lauge, um ichtiges Resultat zu erhalten, die von König angegebene Menge t aber dazu nicht aus. Vielmehr ist selbst ein erheblicher Über- ß an Säure nicht schädlich. Vf. empfiehlt daher, bei der Leff- n-Beamschen Methode den Zusatz der H_2SO_4 (1 : 5) von 5 ccm 10 ccm zu erhöhen und die Wassermenge dementsprechend von ccm auf 130 ccm herabzusetzen. Wo aber eine anormale Reichert- sslsche Zahl erhalten wird, sollte sie stets durch die alkoh. Kaliifung kontrolliert werden. *Rh.*

Die Reichert-Wollny-Methode zur Bestimmung der flüchtigen äuren in Margarine und Butter [3]). — In dieser Mitteilung handelt ch außer der Beschreibung der Methode um eine genaue Angabe u dieser Methode verwendeten App. mit Größenangabe der einzel- Teile des App. *Tr.*

Jos. Hanuš. Einige Beiträge zur Frage des Ranzigwerdens der er [4]). — Vf. hat *Butter* 3 Monate dem Lichte und der Luft aus- zt und fand, daß die Spaltung der Glyceride der nicht flüchtigen en früher, leichter und schneller vor sich geht als die der Glyceride flüchtigen Säuren. Die Spaltung der Glyceride sowohl der ge- gten als auch der ungesättigten Säuren geht gleichzeitig mit der- n Schnelligkeit vor sich. Hierdurch wird aber die Ansicht von laux, daß die Zers. der Glyceride der flüchtigen Säuren früher tt als der nicht flüchtigen, widerlegt und die Annahme von Bond- ki und Rufi bekräftigt. Die Versuche sprachen ferner gegen die hme von Thum, daß die Glyceride der ungesättigten Säuren eller gespalten werden, und stehen im Einklang mit den Versuchs- onissen von Spaeth, daß die Glyceride der gesättigten und un- tigten Säuren verhältnismäßig gleich gespalten werden. Vf. hat in dem Destillat der flüchtigen Säuren auf aldehydartige Verbb. ift und meint, daß man alle die Erscheinungen, die man unter Ranzigwerden der Butter versteht, auf Rechnung der aldehyd- en Verbb. zu schreiben und einen Unterschied zwischen ranziger saurer Butter zu machen hat. Welche Aldehyde bei dem Ranzig- en auftreten, ist bisher noch nicht sicher festgestellt. *Tr.*

R. Reinmann. Untersuchungen über die Ursachen des Ranzig- ens der Butter [5]). — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche zu ndem Ergebnis: Zunächst bestätigt sich die Annahme von Duclaux , wonach das Ranzigwerden der *Butter* allein durch den O der unter Mitwirkung des Lichtes erfolge, da Sterilrahmbutter bei un- ndertem Luftzutritt nicht ranzig wurde. Daß anaërobe Mikro- nismen, wie Gottstein meint, das Ranzigwerden bedingen, bestätigt

---

[1]) Chemikerzeit. 24, 752—753. — [2]) Untersuchung landwirtschaftlich gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., S. 392. — [3]) Analyst 25, 310—313. Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 324—328. — [5]) Centralbl. kter. u. Parasitenk. 6, II, 131—139, 166—176, 209—214.

sich gleichfalls nicht, da bei O-Abschluß Butter nicht verändert wird. Die Menge der in der Butter sich bildenden freien Säuren steht mit dem ranzigen Geschmack und Geruch der Butter in keiner Beziehung. Ein hoher Gehalt der Butter an Kaseïn und Milchzucker beschleunigt das Ranzigwerden sehr. Dem Luftsauerstoff kommt beim Ranzigwerden direkt nicht jene Bedeutung zu, die ihm von anderer Seite beigelegt ist. Die aus sterilisiertem Rahm hergestellte Butter wird unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht ranzig, während Ranzigwerden durch Zukneten einer sehr geringen Menge ranziger Butter in wenigen Tagen eintritt. Es ist zurzeit noch nicht zu entscheiden, ob das Ranzigwerden durch Mikroorganismen oder Fermente hervorgerufen wird. *Tr.*

Jos. Hanuš und Alb. Stocký. Über die chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf die Butter [1]). — Vff. haben die Säurezahl, Verseifungszahl, Ätherzahl, Reichert-Meissl-Zahl, Menge der flüchtigen Säuren und Jodzahl an frischer und an mit verschiedenen Schimmelpilzen behandelter *Butter* bestimmt. Aus diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Gegenwart von Schimmelpilzen im Butterfett vorwiegend eine Spaltung der Glyceride bedingt. Die Pilze sind zu ihrer Entw. gezwungen, diese Zersetzung auszuführen, um Glycerin frei zu machen, dessen sie zu ihrer Erhaltung benötigen. Sekundär findet dann wohl auch eine Oxydation der niederen Fettsäuren statt, doch ist auch wohl eine Reduktion nicht ausgeschlossen. Das Auftreten von Aldehyden ist eine sekundäre Erscheinung. In dem ersten Entwickelungsstadium der Schimmelpilze steigt nur die Acidität der Butter, während der weiteren Vegetationsperiode greifen die Schimmelpilze nach Aufzehrung ihres Nährsubstrates das Butterfett an. *Tr.*

W. G. A. Indemans. Kokosfett in Margarine und Butter [2]). — Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, kann man durch Bestimmung der Reichert-Meisslschen und der Refraktometerzahl *Margarine* auch bei Ggw. von Kokosöl in Butter erkennen:

	Reichert-Meisslsche Zahl	Refraktometerzahl
Reine Naturbutter	27,13	46,25
Reine Naturbutter mit 20 Proz. fremdem Fett	21,51	45,5
Margarine I	5,87	43,5
Margarine II	5,16	44,5
Kokosöl	7,60	36,0
Margarine ohne Kokosöl	1,32	54,0

Rh.

H. Bremer. Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl [3]). — Vf. berichtigt verschiedene Bemerkungen, die P. Soltsien an Veröffentlichungen des Vfs. über genannten Gegenstand knüpft. *Tr.*

P. Soltsien. Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl [4]). Es handelt sich um eine Antwort des Vfs. auf die Auslassungen von H. Bremer. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 606—614. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 306—310; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1134. — [3]) Pharm. Zeitg. 45, 7—8. — [4]) Daselbst, S. 25—26.

Klein und A. Kirsten. Versuche, betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz [1]). — Aus hochgradig erhitzter *Milch* läßt sich nach Vff. stets normaler *Backsteinkäse* gewinnen, wenn man folgendermaßen verfährt: Man erhitzt frische Milch durch Einstellen in sd. W. unter Umrühren auf 85°, erhält sie bei dieser Temperatur bzw. bis 90° volle 15 Minuten und kühlt schnell auf 40° ab. Unmittelbar vor dem Labzusatz fügt man der Milch in bereit gehaltenen Mengen Käsefarbe, Chlorcalciumlsg. und Impfzusatz hinzu. Als Käsefarbe dient eine Safranlsg. Zum Verkäsen von je 20 Liter Milch dient so viel $CaCl_2$, daß die Menge CaO genau 5 g beträgt. Die Labmenge ist die gleiche, welche bei nicht erhitzter Milch behufs Verkäsens verwendet wird. Als Impfzusätze kommen in Anwendung: 1. frische Magermilch, die vorher 1 bis 2 Stunden lang auf 40° C erwärmt war; 2. frische Magermilch, die eben mit Säure hergestellt, durch Rahmsäuerungskulturen versetzt worden ist; 3. frische Vollmilch; 4. 7 Tage alter oder $^1/_4$-reifer, etwa 3 Wochen alter Backsteinkäse. *Rh.*

Stanislaus Epstein. Ein neuer Gärapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrikation, auch für aërobe Kultur von Bakterien [2]). — Der App. besteht aus einem Gefäß, das zur Aufnahme der zu prüfenden *Milch* dient. An diesem Gefäß ist ein Eudiometer angeschmolzen; in dessen unterem Ende sich ein Ventil befindet. In diesem mit W. gefüllten Eudiometer werden die später entstehenden Gase gesammelt. Der App. ist von Peters u. Rost, Berlin, zu beziehen. *Tr.*

Ed. v. Freudenreich und Orla Jensen. Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweißzersetzungsprodd. in Emmenthaler Käsen [3]). — Auf Grund ihrer Versuche kommen Vff. zu dem Schlusse, daß bei der Reifung des Emmenthaler Käses die sog. Tyrothrixbazillen keine Rolle spielen. Im normalen *Käse* vermehren sie sich nicht, und in großer Menge demselben zugesetzt, haben sie keinen Einfluß auf die Bildung der Zers.-Prodd. Sie scheinen vielmehr auf den Geschmack des Käses einen schädlichen Einfluß zu haben. Den Hauptanteil an der Reifung nehmen die im Emmenthaler Käse sich stark vermehrenden Milchsäurefermente, die das Kaseïn löslich machen und daraus die für die Reifung charakteristischen Zers.-Prodd. bilden. Möglicherweise beteiligen sich die von Babcock und Russel entdeckten natürlichen Milchenzyme an der Reifung, indem sie durch Löslichmachen des Kaseïns den Milchsäurefermenten den Angriff erleichtern. Pasteurisieren der zu Emmenthaler Käse zu verarbeitenden Milch gibt hinsichtlich der Qualität der Käse schlechte Resultate. Während der Reifung findet ein Verlust an löslichen Käsebestandteilen statt. Als neue Stoffe wurden von den Vffn. im Käse *Lecithin* und *Glycerinphosphorsäure* nachgewiesen. *Tr.*

Ed. v. Freudenreich. Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von außen nach innen? [4]). — Als Entgegnung

---

[1]) Milchzeit. 29, 177—179, 210—213, 242—245, 258—259; Ref. Chem. Centr. 71, I, 983, 1169, 1170, 1232. — [2]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 658—659. — [3]) Daselbst, S. 12—16, 38—45, 72—79, 112—119, 140—147. — [4]) Daselbst, S. 685—695; Milchzeit. 29, 677—679.

auf die von Adametz aufgestellte Hypothese über das Reifen der Käse zeigt Vf. durch weitere Versuche, daß die Reifung der *Käse* im Inneren gleichmäßig vor sich geht. *Tr.*

L. Adametz, Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von außen nach innen?[1]). — Vf. beurteilt den Reifungsgrad der *Hartkäse* nicht wie Freudenreich nach dem Verhältnis von unlöslichem Kaseïnstickstoff zu löslichem, sondern rein empirisch nach Geruch und Geschmack. Von den drei Reifungsarten, Reifung von außen nach innen, von innen nach außen und gleichmäßig durch den ganzen Käse hindurch, wird bei den Hartkäsen wie bei den Weichkäsen die erste verwirklicht. *Tr.*

G. Leichmann und S. v. Bazarewski. Über einige in reifen Käsen gefundenen Milchsäurebakterien[2]). — Im Emmenthaler, Chester und Gouda-*Käse* haben Verfasser verschiedene Organismen nachweisen können, die in Milch Säuerung und Koagulation bewirkten, und zwar alle wie Bact. lactis acidi ohne Gasentbindung. Das Eintreten des Gerinnens bei Milch nahm aber bei diesen Organismen mehr Zeit in Anspruch, als es bei dem Bakterium der sauren Milch der Fall ist. Diese einzelnen Bakterien zeigten keine wesentlichen Unterschiede untereinander und von Bact. lactis acidi. Sie haben eine Reihe wesentlicher Charaktere gemeinsam, und zwar mehr in physiologischer als in morphologischer Beziehung. *Tr.*

Orla Jensen. Studium über die Enzyme im Käse[3]). — Die Hauptergebnisse dieser umfangreichen Arbeit faßt Vf. in folgende zwei Sätze zusammen. 1. Die Umbildung des Kaseïns während der Reifung der Backsteinkäse beruht hauptsächlich auf einer von der Oberfläche ausgehenden unechten Hefen- und Bakteriengärung, die, jedenfalls in der ersten Zeit, von einer durch die ganze Käsemasse sich vollziehenden Pepsinverdauung unterstützt ist. 2. Die Umbildung des Kaseïns während der Reifung des Emmenthaler Käses beruht auf einer gleichmäßig durch die ganze Käsemasse vor sich gehenden sowohl unechten als auch echten Bakteriengärung, die wahrscheinlich in der ersten Zeit von der Galactase unterstützt wird. In einem Anhang zur Arbeit gibt Vf. ferner einige Bemerkungen über die Bestimmung der löslichen N-haltigen Substanzen im Käse. *Tr.*

A. Zega. Manur[4]). — Der unter dieser Bezeichnung im Piroter Kreise an der serbisch-bulgarischen Grenze aus Kuh- oder Schafmilch gewonnene *Käse* zeichnet sich durch hohen Fettgehalt aus, hat eine weiße glatte Schnittfläche ohne Löcher, etwas süßlichen Geschmack und zeigt folgende Zusammensetzung (2 Proben): W. 22,4 bis 23,13. N-Substanz 17,35 bis 16,80, Fett 52,86 bis 51,22, Kohlehydrate 3,41 bis 4,32, Asche 4,48 bis 4,53 und Kochsalz 3,26 bis 3,40 Proz. *Rh.*

G. Fascetti und F. Ghigi. Nachweis von Margarine im Käse[5]). — Um bei der Fettbestimmung im *Käse* eine Veränderung des Fettes zu vermeiden, behandeln Vff. den Käse zunächst mit W. von 30 bis

---

[1]) Österr. Molkereizeit. 1899; Ref. Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 343. — [2]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 245—253, 281—285, 314—331. — [3]) Daselbst, S. 734—739, 763—774, 791—795, 826—844. — [4]) Chemikerzeit. 24, 264. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 593—627.

und nehmen dann das abgeschiedene Fett mit Ä. auf (Kombination Vff. von Brehmer und B. Fischer). Zur Bestimmung der flüch- Fettsäuren nach der Reichert-Meissl-Wollnyschen Methode die Modifikationen von Leffmann-Beam zu empfehlen. Der der flüchtigen Säuren liegt bei einem echten *Käse* über 18, bei n *Margarinekäse* unter 15, meist unter 6. Käsesorten mit den en 15 bis 18 sind jedenfalls verdächtig. Unter den gewöhnlichen ngungen der Reife ändert sich der Gehalt an freien Säuren weder echten noch verfälschten Käse. Die Refraktometerzahlen nach s liegen bei 35° für echte Käse unter 47,5, für Margarinekäse 48, doch sollen bei letzteren nach Windisch die Refraktometer- n beim Vorgang der Reifung abnehmen. *Rh.*

Öle.

Walther Lippert. Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf Sauerstoffabsorption der Öle [1]). — Die Sauerstoffabsorption und das rch bedingte Austrocknen der sogenannten *trocknenden Öle* hängt Einflüssen der Temperatur ab. Zur Bestimmung des Einflusses Luftfeuchtigkeit hat Vf. nach seinem Tafelverfahren [2]) Mangan- sse, die am längsten von allen Firnissen in ihren Eigenschaften kon- bleiben, auf ihre Trockenfähigkeit geprüft. Dabei ergab es sich, im trockenen Raume die stark Mn-haltigen, selbst alte Firnisse ell an- und austrocknen. Im feuchten Raume erfolgt das Trocknen o schneller, je ärmer ein Firnis an Mangan ist. Die Wassermengen Luft und die Manganmengen der Firnisse stehen daher in bezug das Trocknen diametral zueinander. Als Mn-arm ist ein Firnis weniger als 0,05 Proz. Mn zu bezeichnen, während die Mn-Firnisse Handels mit meist 0,2 Proz. Mn-reich sind. Ein Überladen der isse mit Siccativen ist ganz zwecklos. Bei den Versuchen des Vfs. die Form, in welcher das Mn dem Firnis einverleibt worden war, gleichgültig. *Rh.*

Augustus H. Gill und Walter O. Adams. Über Hübls Jod- ode bei der Ölanalyse [3]). — Die Hüblsche Methode liefert infolge ng von Jodsubstitutionsprodd. leicht unrichtige Zahlen. Um Neben- zu vermeiden, verwenden Vff. zur Jodzahlbestimmung 30 ccm einer die aus 30 g HgJ_2 und 25 g sublimiertem Jod in 1 Liter Methyl- ol bereitet wird, und verfahren im übrigen nach der Vorschrift von l. Bei 4 stündiger Einw. erhielten Vff. nach dieser Methode z. B. livenöl die Zahlen 78,9 bis 79,3, bei Cottonöl 91,2 bis 92,9, nach l dagegen 82 bzw. 107; Ölsäure ergab 90,2 (Theorie 90), nach l dagegen 101,7; eine geringe Substitution tritt auch bei dem neuen hren ein, besonders wenn man die Einw. zu lange ausführt. Jeden- aber wird bei Verwendung von HgJ_2 in methylalkoh. Lsg. die ng von Jodhaloiden und infolge der Abwesenheit von W. das Frei-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 133—138. — [2]) JB. f. 1899, S. 1169—1170. Amer. Chem. Soc. J. 22, 12—14.

werden von O vermieden, so daß man eher zu den wahren Jodadditionszahlen gelangt. *Rh.*

Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dietrich in Helfenberg bei Dresden. Verfahren zur Herstellung brausender fetter Öle. [D. R.-P. Nr. 109446][1]. — Durch Imprägnierung von *Fetten* und *Ölen*, z. B. Lebertran, Ricinusöl oder Olivenöl, unter Abkühlung und Druck mit flüssigem CO_2 erhält man ein kohlensaures schäumendes Medikament von angenehmem, prickelndem Geschmack. Außerdem wird durch den Gehalt an CO_2 das Verderben der Öle verhindert. *Oett.*

P. Welmans. Nochmals die Welmanssche Phosphormolybdänsäurereaktion[2]. (Zugleich Erwiderung auf die Arbeiten von Kohlmann[3], Soltsien[4] und das Utzsche Referat[5] darüber.) — Vf. hat angegeben, daß reines *Schweineschmalz* die Rk. gibt, frische, unveränderte Pflanzenfette nicht. Die Rk. wurde sowohl vom Vf., als auch von verschiedenen anderen Seiten an Tausenden von Proben versucht und als zuverlässig gefunden. Der Farbenumschlag von Grün in Blau bei Zusatz von NH_3 bildet ein nebensächliches Moment. Das entstehende Grün ist eine Mischfarbe des gelben Reagens und der durch Reduktion der Molybdänsäure entstehenden Blaufärbung. Bei Zusatz von überschüssigem NH_3 wird das gelbe Reagens farblos, so daß das Blau jetzt sichtbar wird. Das Reagens zur Durchführung der *Phosphormolybdänsäurerk.* wird bereitet, indem man 20 g phosphormolybdänsaures Natrium mit Hilfe von 10 ccm reiner HNO_3 (D. 1,153) in W. löst und auf 100 ccm auffüllt. Die Ansicht von Soltsien, daß die beim Ranzigwerden der Fette gebildeten Aldehyde die Rk. bewirken, ist irrig. Die Reduktion des Reagens dürfte vielmehr nach Ansicht des Vfs. auf in den Fetten enthaltene glycosidartige Körper zurückzuführen sein. Das Reagens wird z. B. red. durch das bei der Einw. von H_2O_2 auf Glycerin entstehende Prod., ferner durch Invertzucker, Lävulose und Malzextrakte. Die Reaktionsfähigkeit tierischer Fette dürfte auf Oxydationsprodd. des Glycerins zurückzuführen sein. In einer Tabelle ist das Verhalten verschiedener Zuckerarten, Sirupe, Kunst- und Naturhonig, Glycerin von verschiedener Reinheit (mit und ohne Behandlung mit H_2O_2), Mannit, Aldehyde, Fermente usw. gegen das Reagens angegeben. Alle diese Substanzen kommen aber nicht in reinem Schweineschmalz vor. *Dz.*

P. Soltsien. Die Welmanssche Reaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle[6]. — Vf. macht zu der Welmansschen Rk. folgende Mitteilungen. Butterfett gibt gleichfalls die genannte Rk., und zwar um so schärfer, je lebhafter seine natürliche Färbung ist. Sie tritt ferner bei ziemlich stark gefärbtem Pferdefett ein. Bezüglich der von Welmans angegebenen Indifferenz der Aldehyde gegen das Reagens führt Vf. an, daß, wenn man Aldehyde mit dem sauren Reagens mischt und dann NH_3 zufügt, eine deutliche Blaufärbung eintritt. Paraldehyd red. allerdings nicht, aber bei farblosem Furfurol bzw. dessen alkoh. Lsg. tritt nach einigen Minuten beim Stehen im zerstreuten Licht eine Grünfärbung mit dem Reagens ein. Im zerstreuten Licht wird durch wäss.

[1] Patentbl. **21**, 537. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. **6**, 127—134, 143—148. — [3] Daselbst **5**, 104. — [4] Daselbst, S. 229. — [5] Pharm. Zeitg. 1900, Nr. 17. — [6] Zeitschr. öffentl. Chem. **6**, 187—190.

Formalinlsg. das Reagens sehr langsam, im direkten Sonnenlicht in etwa 5 Minuten red. Da das Reagens von Welmans amtlich vorgeschrieben ist, so gibt Vf. schließlich noch einige Winke über die Ausführung der Rk. mit dem genannten Reagens. Es solle nur diejenige Färbung gelten, welche innerhalb 5 Minuten bei Berührung von Fett und Reagens eintritt, da bei längerem Stehen mit jedem pflanzlichen oder tierischen Fett infolge Luft- und Lichteinw. eine Rk. entsteht. Zur Beschleunigung der Rk. empfiehlt Vf., den Zusatz von Chlf. wegzulassen und das Öl oder das bei möglichst niedriger Temperatur verflüssigte Fett mit dem Reagens kräftig zu schütteln. Bei drei amerikanischen Schmalzproben hat Vf. die Halphensche, aber nicht die Welmanssche Rk. erhalten. Es gibt demnach Baumwollsamenölfettgemische, die ein derartig behandeltes Öl enthalten, das der Welmansschen Rk. sich entzieht. *Tr.*

Th. Geuther. Über eine Modifikation der Welmansschen Reaktion [1]). — Bei Herstellung des Phosphormolybdänsäurereagens übergießt Vf. 5 g reines phosphormolybdänsaures Natrium mit 25 g W. und 30 g konz. HNO_3 (1,39) und schwenkt bis zur vollständigen Lsg. um. Bei Ausführung der Rk. gibt Vf. zu 5 g geschmolzenem und filtriertem Schweineschmalz in einem Reagenzglase 3 ccm Chlf. und 20 Tropfen Reagens, schüttelt sofort kurz und kräftig und beobachtet die auftretende Färbung innerhalb von 2 Minuten. Bei Anwesenheit von 5 Proz. fetten Ölen tritt meist nach wenigen Sekunden schon eine deutliche dunkelgrüne Färbung auf. Reines, filtriertes Schweineschmalz gibt mit dem Reagens nur eine rein gelbe Färbung. *Tr.*

Utz. Die Welmanssche Reaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle [2]). — Vf. kommt nochmals auf die genannte Rk. zu sprechen, die mit Phosphormolybdänsäure ausgeführt wird, deren Wert aber sehr zweifelhaft, wenn nicht gleich Null ist, da sie durch Farbstoffe oder Aldehyde bedingt sein kann. Eine Anzahl aromatischer Aldehyde ist in dieser Hinsicht vom Vf. geprüft. Diese Aldehyde gaben mehr oder weniger starke Färbungen, am stärksten war eine solche beim Vanillin. *Tr.*

F. Utz. Sesamöl (und Margarine). Eine Zusammenstellung der Literatur darüber [3]). — Es handelt sich hierbei um Aufzählung der verschiedenen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung von Margarine auf Sesamöl und des Sesamöles selbst befassen. *Tr.*

F. Utz. Sesamöl [4]). — Vf. hat afrikanisches Sesamöl untersucht und dasselbe mit levantinischem und indischem verglichen. Von den zur Prüfung für Sesamöl empfohlenen Rkk. erwies sich diejenige von Soltsien mit $SnCl_2$ als die empfindlichste und sicherste. Für das afrikanische Sesamöl wurden folgende Resultate gewonnen: $D.^{15}$ 0,9232, Smp. der Fettsäuren 24,6 bis 24,8, Polarisation im 200 mm Rohr bei 15° + 1,6°. Die Jodzahl ergab 106,3, Refraktion des Öles 67,5 bei 25°, 59,5 bei 40°, die Refraktion der Fettsäuren 53,2 bei 25°, 45,0 bei 40°. Dieselben Eigenschaften wurden beim indischen und levantinischen Sesamöl

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 328—329. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 460. — [3]) Apoth.-Zeitg. 15, 28—29, 38—39. — [4]) Pharm. Zeitg. 45, 490—491.

ermittelt und sind die sämtlichen Werte in einer Tabelle zusammengestellt. *Tr.*

Carl Amthor. Über zwei trügerische Reaktionen. Reaktion auf Formaldehyd [1]). — Die violette Färbung, welche Norman Leonhard und H. Metcalfe Smith bei formaldehydhaltiger Milch erhalten haben ist keine spezifische Rk. auf Formaldehyd, da sie auch in Abwesenheit desselben beim Erwärmen von Milch mit HCl (1,19) eintreten kann Eiweißstoffe bedingen in Ggw. von Zucker diese Färbung mit HCl Milch, deren Zucker infolge Sauerwerdens verschwunden ist, zeigt diese Rk. schwächer, nach Milchzuckerzusatz aber wieder stärker. *Rk. auf Sesamöl.* Da Butter geringe Mengen Milchzucker neben Eiweißkörpern enthält, so muß beim Erhitzen von unfiltrierter Butter mit HCl Violettfärbung eintreten. Diese Zuckereiweißrk. scheint auf der Bildung von Furfurol aus den Zuckern zu beruhen. Wahrscheinlich sind manche Beobachtungen, wonach reine, keine sesamölhaltige Margarine enthaltende Butter mit Furfurol und HCl schwache Rotfärbung gab, darauf zurückzuführen, daß die betreffende Butter nicht durch Filtrieren vollständig vom Kaseïn befreit wurde. Um Täuschungen zu vermeiden, ist Butterfett durch Filtrieren oder Lösen in Ä. völlig von Eiweißkörpern zu befreien. *Tr.*

A. J. J. Vandevelde. Die Breinlsche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl [2]). — Breinl [3]) verwendet zum Nachweis des *Sesamöls* anstatt Furfurol p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal in alkoh. Lsg. Nach Vf. geben auch Oliven-, Nelken-, Lein-, Mandel-, Nuß-, Mohn-, Colza-, Ricinus-, Klauenöl schwach, Lebertran, Walrat und Harzöl sogar sehr deutlich die Breinlsche Farbenrk., so daß dieser die Baudouinsche Probe an Zuverlässigkeit überlegen ist. Vf. fand aber ferner, daß P.Ä. und HCl mit Vanillin und besonders mit Piperonal schon für sich allein eine Violettfärbung geben, deren Stärke mit dem Sdp. des P.Ä. zunimmt und die z.B. bei einem P.Ä., Sdp. 130°, intensiv violett war. Man muß also bei der Breinlschen Probe von P.Ä. als Lösungsmittel absehen. Auch kann dieselbe nicht, wie Breinl annahm, durch stickstoffhaltige Körper hervorgerufen sein. Die salzsauren Lsgg. von Vanillin und Piperonal besitzen überhaupt eine große Färbekraft, z. B. auch gegen Wolle, deren dadurch hervorgerufene Violettfärbung beständig gegen W., Lösungsmittel und Wärme ist. *Rh.*

Ludwig Hesse. Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodipins [4]). — Vf. bespricht die Darst. und Eigenschaften des *Jodipins*, dessen Bildung durch Addition von Jod bei Einw. von JCl auf *Sesamöl* erfolgt. Das Sesamöl hat vor anderen Ölen, die man gleichfalls zur Herstellung von Jodfetten verwenden könnte, den Vorzug, daß es geschmacklos und gut verdaulich ist. Es wird als 10- und 25%iges Präparat in den Handel gebracht und findet vorzugsweise zu Injektionen Verwendung. *Tr.*

Kurt Pietrusky. Die Cottonseed-Ölindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika [5]). — Vf. geht zunächst auf die Geschichte der

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 233—235. — [2]) Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes 14; Ref. Chem. Centr. 71, II, 783. — [3]) Chemikerzeit. 23, 647; JB. f. 1899, S. 1180. — [4]) Pharm. Centr.-H. 41, 1—6. — [5]) Chem. Ind. 23, 237—241.

amerikanischen *Cottonöl*-Industrie ein. Ein Großbetrieb datiert erst seit Ende der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Trotz der großen Ausdehnung, die derselbe in den neunziger Jahren nahm, wird auch heute noch nur etwa ein Drittel der gesamten Baumwollsamenernte auf Öl verarbeitet. Sodann beschreibt Vf. nach einer kurzen Charakterisierung der wirtschaftlichen Lage der Cottonölindustrie die Fabrikation des Öles und seine Raffination, gibt die im Handel üblichen Bezeichnungen für die verschiedenen Cottonölsorten an und bespricht kurz die Verwertung der Nebenprodd. zum Düngen. *Rh.*

Giulio Morpurgo und Alb. Götzl. Die Untersuchung des Baumwollsamenöles auf eine Fälschung mit Maisöl[1]). — *Maisöl* und *Cottonöl* unterscheiden sich wesentlich nur durch die Jodzahl und den Smp. der Fettsäuren, doch ist eine Veränderung dieser Konstanten beim Cottonöl erst bei Zusatz von 25 Proz. Maisöl zu bemerken. Die Konstanten sind für reines *Cottonöl*: Jodzahl 111 bis 113 und Smp. der Cottonölfettsäuren 36 bis 37°; für reines *Maisöl*: 130,2 bis 151,4 bzw. 18 bis 20°. Eine Fälschung des billigen Cottonöles mit dem teuren Maisöl könnte höchstens geschehen, um den Erstarrungspunkt des Cottonöles herabzusetzen und ihm den Anschein einer gut abgelagerten sogenannten Winterware zu geben. *Rh.*

Rozier D. Oilar. Prüfung der Halphenschen Farbenreaktion auf ihren Wert zum Nachweis des Baumwollsamenöles[2]). — Die Halphensche Rk. kommt nach Vf. nur bei gleichzeitiger Einw. von CS_2, S und Amylalkohol zustande; keines dieser Reagenzien darf fehlen, wie vielfach behauptet wurde. Gewöhnlicher Äthylalkohol gibt die Rk. weniger intensiv als Amylalkohol; zum Erhitzen eignet sich am besten ein Salzwasserbad. Je frischer das Fett, um so verläßlicher tritt die Halphensche Rk. ein. Längeres Erhitzen auf höhere Temperaturen (über 300°) oder auf niedere Temperaturen bei Ggw. von Metallen schwächt bzw. verhindert den Eintritt der Halphenschen Rk. Von den untersuchten Fetten (Oliven-, Erdnuß-, Sesam-, Mais-, Palm-, Lein-, Kokosnuß-, Sonnenblumen-, Niger-, Raps-, Mohnöl, Butter, Talg, Schmalz, Harz-, Mineralöl, Degras u. a.) gab nur Cottonöl die Halphensche Rk., und man kann mit derselben noch bis 1/4 Proz. Baumwollsamenöl in anderen Fetten nachweisen. *Rh.*

Casimir Strzyzowski. Die Halphensche Reaktion und ihre Verwertung zur quantitativen Bestimmung von Baumwollsamenöl[3]). — Die Halphensche Rk., welche zum Nachweis von *Baumwollsamenöl* empfohlen ist und auf der Rotfärbung beruht, die man bei Einw. von CS_2 und Amylalkohol bei der Temperatur des sd. Salzbades erhält, ist nach den Versuchen des Vfs. für den Nachweis des genannten Öles ganz spezifisch. 3 Proz. des Öles können mit dieser Rk. im Olivenöl, Sesamöl, Lebertran und Schweineschmalz noch mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden. Man kann auch, sofern das Baumwollsamenöl nicht über 200° erhitzt wurde, dasselbe kolorimetrisch bestimmen. Langsam bis auf 260° erhitztes Öl gibt diese Rk. nicht mehr. *Tr.*

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 3, 53—54; Ref. Chem. Centr. 71, I, 694—695. — [2]) Amer. Chem. J. 24, 355—373. — [3]) Pharm. Post 32, 736—738.

P. N. Raikow. Beitrag zur Aufklärung der Halphenschen Farbreaktion zur Identifizierung des Cottonöles [1]). — Entgegen der früheren Annahme von Vf. und Tscherweniwanow [2]) liegen den Halphenschen und Becchischen Rkk. *verschiedene* Substanzen zugrunde. So hinterbleibt bei der Oxydation von Cottonöl mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. ein dem ursprünglichen Cottonöl ähnliches Öl, das noch die Becchische, aber nicht mehr die Halphensche Rk. gibt. Danach kann die aktive Substanz bei der Becchischen Rk. kein Aldehyd sein, da dieser sich leicht oxydiert. Ferner ist auch die Angabe Wilsons unrichtig, daß Cottonöl durch Oxydation mit Luftsauerstoff inaktiv gegen Becchis Reagens gemacht werden kann. Die bei der Halphenschen Rk. aktive Substanz des Cottonöles ist nicht sein am leichtesten oxydierbarer Bestandteil. Der bei der Halphenschen Rk. sich bildende rote Körper wird durch längere Einw. des Sonnenlichtes ebenso leicht zerstört, wie er im Anfang der Rk. hervorgebracht wird. Ferner ist die Halphensche Rk. stets mit H_2S-Bildung verbunden. Aus den weiteren Untersuchungen geht hervor, daß die aktive Substanz bei der Halphenschen Rk. eine ungesättigte Säure sein muß, die in den 4,2 Proz. flüssigen Säuren, die das Cottonöl enthält, zu suchen wäre. Wird die Halphensche Rk. durch Erhitzen im Wasserbade ausgeführt, so findet wohl nur Anlagerung von S an die mehrfachen Bindungsstellen ohne weitere Veränderungen statt. Darum bleibt die einmal entstandene Rotfärbung auch im Dunkeln lange Zeit unverändert. Findet aber die Rk. an der Sonne statt oder wird das im Wasserbade rot gewordene Ölgemisch weiter an der Sonne ausgestellt, so polymerisieren sich die gebildeten Sulfoaldehyd- bzw. Sulfoketonsäuren und zers. sich auch wohl unter H_2S-Entw. Mit dem Verschwinden der Sulfocarbonylgruppe verschwindet auch die rote Färbung des Gemisches, und da die polymeren Prodd. sich indifferent gegen S verhalten, so ist es erklärlich, daß das einmal entfärbte Cottonöl die Halphensche Rk. nicht mehr zeigt. Nach ihrem Verhalten kann die aktive Säure des Cottonöles nicht ungesättigter sein als die Oleïn- und Linolsäure. *Rh.*

Leo von Schmoelling. Zur Kenntnis des Cedernußöles [3]). — Das aus den Nüssen der sibirischen Ceder (Pinus cembra) gewonnene Öl dient in Sibirien ausschließlich als Speiseöl. An einer 1 Jahr alten unverfälschten Probe *Cedernußöl*, sehr wl. in kaltem A., CS_2 und Bzl., l. in P.Ä., Chlf., Aceton, Amylalkohol, w. A., w. CS_2 und Bzl., stellte Vf. folgende Konstanten fest: D. 0,933, Hehner-Zahl 91,97, Verseifungszahl 191,8, Jodzahl 159,2, Säurezahl 3,25, Glyceringehalt 10,31 Proz., flüchtige Fettsäuren 3,77 Proz., freie Fettsäuren 1,6 Proz., Gesamtmenge der Fettsäuren 95,74, mittleres Mol.-Gew. 280, Unverseifbares 1,3 Proz. und die Maumené-Zahl nach Archbutt 98°. Die Fettsäuren zeigten Erstarrungspunkt 11,3°, Jodzahl 161,3, Säurezahl 193,0, mittleres Mol.-Gew. 290. Acetylzahl nach 6 tägigem Stehen in verschlossener Flasche 81,9; die flüssigen Fettsäuren, 87 Proz. der Gesamtsäuren, mit Jodzahl 184, bestehen vorwiegend aus Linolsäure, sehr wenig Linolensäure und etwas Ölsäure. Bei den Farbenrkk. wurden a) nach Glässner eine

[1]) Chemikerzeit. 24, 562—563, 583—585. — [2]) Daselbst 23, 1025; JB. f. 1899, S. 1162. — [3]) Chemikerzeit. 24, 815.

nkelrote Zone bzw. ein dunkelbrauner Ring mit schwarzen Streifen Öl und b) nach Grace-Calvert eine gelbbraune Farbe erhalten. aus dem Cedernußöl bereiteter Firnis war erst nach 48 Stunden cken und erinnert im Aussehen an geblasene Öle. *Rh.*

P. Welmans. Über Oleum Cacao[1]). — Vf. kritisiert die im A. B. IV für Kakaobutter enthaltenen Angaben des Smp. und der stimmung desselben. Zunächst ist anzunehmen, daß das ausgepreßte t aus gerösteten und enthülsten, also schalenfreien Samen gemeint Hierfür ist aber der angegebene Smp. zu niedrig, während die nzwerte der Jodzahl gleichfalls nicht einer solchen Butter entechen. Vf. gibt nun die näheren Vorschriften an, wie man zu einndfreien Resultaten gelangen kann. Er schmilzt die Kakaobutter ht vor dem Einfüllen in das Kapillarröhrchen, sondern sticht die zu fende Kakaobutter mittels der Kapillare aus. Nach Vf. hätte bei Prüfungsvorschriften auch die Bestimmung der Säurezahl aufommen werden müssen, da sie ein wichtiges Erkennungsmittel dafür tet, ob normale Preßbutter vorliegt oder nicht. Ferner würde man ch Bestimmung der Verseifungszahl Verfälschungen der Kakaobutter größeren Mengen anderer zugesetzter Fette erkennen können. Zum luß bespricht Vf. noch die Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit h Hübl, indem er darauf hinweist, daß die vom D. A. B. geforderte zahl (34 bis 38) einem durch Extraktion hergestellten Fett zukommt, rend bei normaler Kakaobutter die Werte meist zwischen 34 und 36 en. *Tr.*

Karl Dieterich. Über Oleum Cacao[2]). — Vf. kommt, unabhängig Welmans, zu ähnlichen Beobachtungen wie genannter Autor. Es delt sich um Vorschläge für die Bestimmung des Smp., der Jodzahl, re- und Verseifungszahl der Kakaobutter. *Tr.*

Parker C. Mac Ilhiney. Bemerkungen zur Leinölanalyse[3]). — chtige Öle, wie Benzin, Terpentin, können durch Dampfdest. bei 100° dem bei dieser Temperatur nicht flüchtigen *Leinöl* getrennt wer- . Unverseifbare Bestandteile sind ebenfalls leicht durch Verseifen betreffenden Probe erkennbar. Zur weiteren Prüfung von Leinöl pfiehlt Vf. sein Bromverfahren[4]), da durch die Bromadditions- und ostitutionszahl leichter und schneller als mit der Hüblschen Jod- l Harz, Harzöl, Terpentin, Mineralöle u. dgl. unter Heranziehung spez. Gewichts des betreffenden Öles aufgefunden werden können. e Erhöhung der Säurezahl deutet ebenfalls Ggw. von Harz oder rzöl an. *Rh.*

Pericle Torelli. Analytische Winke bezüglich der Verfälschung süßen Mandelöles[5]). — Zur Erkennung und Prüfung eines *Mandel-* dienen seine Jod- und Verseifungszahl, die für reines süßes Mandelöl bis 99 bzw. 194 bis 195 betragen. Die Farbenrkk. mit HNO_3, ,18 bzw. 1,4, H_2SO_4, D. 1,84, NaOH, D. 1,332, einem Gemisch gleicher e H_2SO_4, HNO_3 und destilliertem W. usw. gestatten kein Urteil

[1]) Pharm. Zeitg. 45, 959—961. — [2]) Daselbst, S. 987. — [3]) Chem Soc. J. 19, 320—321. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 1084; JB. f. 1899, S. 1156.) Boll. chim. farm. 38, 699—701.

darüber, ob ein reines oder ein mit Aprikosenkernöl oder Sesamöl versetztes Mandelöl vorliegt. *Rh.*

Rowland Williams. Maisöl[1]). — Obgleich das *Maisöl* zu den trocknenden Ölen zählt, so ist sein Trocknungsvermögen nur sehr gering. Beim Erhitzen auf 100° wird es langsam dick und eventuell auch fest, wenn das Öl von guter Qualität ist und das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird. Bei 8 untersuchten Proben schwankte die $D.^{15,5}$ von 0,9244 bis 0,9284, die Verseifungszahl von 186,2 bis 190,7, der Gehalt an freien Fettsäuren (berechnet als Ölsäure) betrug 1,50 bis 3,64 Proz., Bromwärmewert 23,2 bis 24,4°, Jodzahl (nach Hübl in 15 Stunden) 120,85 bis 127,36, (nach Wijs in 15 Minuten) 122,21 bis 128,02. Die Menge des Unverseifbaren betrug 1,46 bis 1,71. *Tr.*

Hermann T. Vulte und Harriet Winfield Gibson. Die Chemie von Maisöl. Bestimmung der Konstanten[2]). — Zur Untersuchung gelangte a) ein Handelsöl, 6 bis 7 Jahre alt; b) eine frisch gepreßte, zweifellos reine Probe und c) eine aus Maische gewonnene Probe. Die folgende Tabelle enthält die von den Vffn. gefundenen Konstanten:

	a	*b*	*c*
$D.^{15,5}$	0,9213	0,9213	0,9255
$D.^{100}$	0,8716	0,8711	0,8756
Viscosität bei 20°	9,79	10,27	—
Refraktionsindex bei 20°	1,4761	—	1,4765
Freie Säure (ber. als Ölsäure)	1,851 Proz.	1,128 Proz.	10,386 Proz.
Hüblsche Jodzahl	119,74	118,62	113,27
Köttstorfersche Zahl	192,65	192,64	191,78
Hehner-Zahl	92,79	92,23	88,21
Reichert-Zahl	4,3	4,2	9,9
Acetylzahl	11,12	11,49	—
Glycerin	10,545	10,35	—
Unverseifbares	1,39 Proz.	1,43 Proz.	—
Maumenérk.	75°	74°	—
Livaches Probe (Proz. Zunahme)	5,97 in 7 Tagen	5,19 in 10 Tagen	—

Die unl. Fettsäuren schm. bei 22,4°, zeigten $D.^{100}$ 0,8529, Jodzahl 120,98, Köttstorfersche Zahl 199,15. Bei der Elaïdinprobe gibt Maisöl einen orangefarbigen Niederschlag. Schließlich beschreiben Vff. noch das Verhalten des Maisöles gegen Heidenreichs, Hauchecornes, Massis, Becchis und Brullés Reagenzien und die damit entstehenden braunen bis schwarzen Färbungen. *Rh.*

Giovanni Sani. Über die Keimung der Olive. Vorläufige Mitteilung[3]). — Olivensamen wurden bei 30° im Dunkeln keimen gelassen. Die Samen enthielten in Proz.: 9,82 W., 42,0 Rohfett, 14,73 Glucose nach Allihn, 17,02 Rohproteïn, 2,72 Stickstoff und 2,87 Asche. Nach der ersten Woche der Keimung enthielten die Pflänzchen 10,63 Proz. W., 6,23 Proz. Rohfett, 4,35 Proz. Glucose und 4,53 Proz. Stickstoff. *Rh.*

---

[1]) Analyst **25**, 146—148. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 453—467. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 47—51.

Otto Klein. Über die Veränderung der Olivenpreßlinge bei verschiedener Aufbewahrung[1]). — Für die Praxis ist es am empfehlenswertesten, die Olivenpreßlinge möglichst schnell zu trocknen und so aufzubewahren oder sie, festgestampft oder gewalzt, mit dem Fruchtwasser zu durchfeuchten. In beiden Fällen ist der Verlust an Fett nur gering (etwa 2 Proz.). Bei der erstgenannten Methode tritt eine starke Zers. der Triglyceride ein, der Säuregehalt stieg bei diesbezüglichen Versuchen bis auf 67 Proz., als Ölsäure berechnet, und das durch Extraktion gewonnene Öl nimmt eine sehr dunkle Färbung an. Die zweite Methode hat außerdem noch den Vorteil, daß das Fruchtwasser nutzbar gemacht wird und die Preßrückstände als Futter und Düngemittel an Wert gewinnen, denn sie nähern sich durch diese Behandlung in ihrer Zus. derjenigen der Oliven, da das Fruchtwasser die Bestandteile enthält, an denen die Olivenpreßlinge verhältnismäßig arm sind. Die folgenden Tabellen enthalten die Analysen von I. Oliven, a) in der frischen, b) in der trockenen Substanz; II. den Preßrückständen, a) in der frischen, b) in der trockenen Substanz, und III. vom Fruchtwasser:

	I a	I b	II a	II b	III
Wasser	46,60	—	27,51	—	95,03
Fett	21,76	40,71	12,69	17,51	0,095
Proteïn	5,83	10,93	5,38	7,43	0,137
Asche	2,25	4,21	0,98	1,35	0,604
Kali	1,299	2,432	0,295	0,408	0,354
Natron	0,145	0,271	0,056	0,078	0,032
Kalk	0,344	0,644	0,206	0,285	0,034
Magnesia	0,088	0,164	0,027	0,038	0,017
Sesquioxyde	0,022	0,041	0,070	0,097	0,004
Phosphorsäure	0,179	0,335	0,100	0,137	0,063
Kieselsäure	0,121	0,227	0,068	0,094	0,004

Das Fruchtwasser hatte die D. von 1,015 und einen Trockenextrakt von 4,97 Proz. *Rh.*

Russell W. Moore. Freie Fettsäure im Olivenöl[2]). — Um aus der Zahl der verbrauchten ccm Alkali direkt die Prozz. Fettsäure, berechnet als Ölsäure, zu erfahren, titriert Vf. genau 7,05 g Öl = $^1/_4$ des Mol.-Gew. der Ölsäure mit $^1/_4$ n-Alkali und Phenolphtaleïn unter Umschütteln. *Rh.*

Hugo Mastbaum. Das Olacidimeter[3]). — Zur Bestimmung der Säurezahl von *Olivenöl* hat Vf. für die Ölinteressenten einen App. zusammengestellt, der in einem verschließbaren Kasten von handlicher Form enthält: 1. eine Pipette zum Ölabmessen, 2. eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Bürette von 25 ccm, 3. ein Thermometer mit Spezialmarke bei 25°, 4. eine Flasche mit $^1/_2$ l A., 5. eine Flasche mit $^1/_2$ l Lauge. 6. eine Tropfenzählerflasche mit 100 ccm Phenolphtaleïnlsg., 7. eine Schüttelflasche mit einer Marke bei 25 ccm und 8. einen kleinen Trichter. 1 ccm der Lauge entspricht 0,05 g Ölsäure. — Bezugsquelle des App. Dr. Peters u. Rost, Berlin. *Rh.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 635—637. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 223. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 936—937.

Otto Klein. Über das Verhalten des Olivenöles in Fischkonserven[1] — Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Analysenzahlen

	Öl der frischen Sardinen	Olivenöl zur Fabrikation	Öl aus den Konservenbüchsen 2 Monate nach Anfertigung	1 Jahr nach Anfertigung	2 Jahre nach Anfertigung
D.[15]	0,928	916,6	922,5	922,9	923,5
Brechungsindex bei 25°	1,4852	1,4672	1,4712	1,4715	1,4725
Säure, als Ölsäure ber.	2,78 Proz.	3,31 Proz.	3,45 Proz.	3,52 Proz.	3,64 Proz.
Flüchtige Säuren i. 10 g Öl	23,0	21,4	18,4	15,8	11,9
Jodzahl	148,1	78,9	99,02	109,05	126,2
Acetylzahl	31,87	11,43	11,92	11,99	12,04

Bereits bei der Fabrikation, die Vf. näher beschreibt, findet in den Fischkonserven ein Austausch des in den Fischen vorhandenen Fettes statt, indem etwa 30 Proz. des Fischöles in das Olivenöl übergehen. Dieser Diffusionsprozeß setzt sich, allerdings langsamer, auch später noch fort. Dabei nimmt das Fettgemisch Fischgeruch und rötliche Färbung an, weshalb man auch bei der Darst. der Konserven die Verwendung sehr fetter Fische möglichst vermeidet. *Rh.*

Rudolf Kobert. Zur Frage der Giftigkeit der Preßkuchen, welche bei der Herstellung von Ricinusöl erhalten werden[2]). — Bezugnehmend auf eine Arbeit von A. Schulte macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Giftsubstanz der Ricinuspreßrückstände, das *Ricin*, nicht, wie Ricinusöl ein Abführmittel, sondern ein starkes Eiweißgift (Toxalbumin) ist. Trotzdem können Tiere, wie Beispiele aus Indien beweisen, langsam an dieses Gift gewöhnt und schließlich ganz immun dagegen gemacht werden. *Tr.*

Emanuele Cassanella in Boltri bei Genua, Italien. Verfahren zur Herstellung eines Lackes. [D. R.-P. Nr. 114488][3]). — Man erhält einen wasserdichten, isolierenden, gegen die Sonnenstrahlen widerstandsfähigen Lack durch Auflösen des bei der Dest. von *Ricinusöl* verbleibenden kautschukartigen Rückstandes in Kohlenwasserstoffen oder Spiritus. *Oett.*

Henry Rondel Le Sueur. Das Öl von Carthamus tinctorius (Saffloröl[4]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit zusammen mit Crossley[5]) hat Vf. die Zus. des Öles bestimmt und gefunden, daß etwa 10 Proz. der Gesamtsäuren aus *Stearin-* und *Palmitinsäure*, die übrigen 90 Proz. aus ungesättigten Säuren bestehen. Diese ergaben bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. *Dihydroxystearinsäure* und *Tetrahydroxystearinsäure* (Hauptprod.), enthalten danach *Ölsäure* und *Linolsäure*. Linolensäure findet sich nicht vor, da bei der Bromierung der ungesättigten Säuren nur Tetrabrom-, aber keine Hexabromstearinsäure erhalten wurde. *Rh.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 559—560. — [2]) Apoth.-Zeitg. 15, 840. — [3]) Patentbl. 21, 1518. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 104—106. — [5]) Daselbst 17, 989; JB. f. 1898, S. 1126.

H. Thoms. Über Telfairiaöl[1]). — Die Kerne einer aus Ostafrika eingesandten Ölsaat von *Telfairia pedata Hook* ergaben, bei 105° getrocknet, 3,95 Proz. W. und 64,71 Proz. fettes Öl. Die ganzen, noch mit Schalen und Bastgewebe bekleideten Samen enthalten 33 Proz. fettes Öl, wie auch Gilbert[2]) gefunden hatte. Das *Telfairiaöl* zeigte $D.^{15}$ 0,918, Säurezahl 0,34, Verseifungszahl 174,8, Jodzahl 85,4 bis 86,2, einen Erstarrungsp. von + 7° und im Zeissschen Butterrefraktometer bei 25° eine Ablenkung von 63 bis 64°. Die aus dem Öl abgeschiedenen Säuren schm. bei 44° und erstarren bei 41°. Das Telfairiaöl ist ein ganz schwach trocknendes Öl und besteht im wesentlichen aus den Glyceriden der Stearin- und Palmitinsäure, einer ungesättigten Oxysäure, $C_{24}H_{40}O_3$ (?) und der *Telfairiasäure*, $C_{18}H_{32}O_2$. Die letztere Säure gehört der Linolsäurereihe an, erstarrt bei + 6° und siedet bei 13 mm Druck bei 220 bis 225°. Mol.-Gew. gef. (kryoskopisch in Eisessig) 284, ber. 280. Mit Brom liefert die Säure, in Ä. oder Eisessig gelöst, ein *Tetrabromid*, $C_{18}H_{32}Br_4O_2$, aus A. Kristalle, Smp. 57 bis 58°. Bei der Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lsg. liefert die Telfairiasäure in verd. alkalischer Lsg. bei 0° *Tetraoxystearinsäure*, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, Smp. 177°, und bei gewöhnlicher Temperatur in konz. Lsg. anscheinend *Azelainsäure*, Smp. 105°. *Rh.*

W. Haller in Friedberg in Hessen. Verfahren zur Verarbeitung von geronnenem Holzöl. [D. R.-P. Nr. 114400][3]). — Um das durch längeres Erhitzen von *Holzöl* auf Temperaturen von 200° erhaltene, in allen Lösungsmitteln unl. geronnene Holzöl in eine l. Form überzuführen, wird es bei 300° mit Mohn- oder Nußöl zusammengeschmolzen. Das erhaltene Prod. ist in den gebräuchlichen Lacklösungsmitteln ll. *Oett.*

Seifen. Wachsarten.

R. E. Divine. Eine Methode zur Bestimmung von freiem Alkali in Seifen[4]). — Bei derselben benutzt Vf. folgende 3 Lsgg.: a) $^1/_{10}$ n-HCl (zur Einstellung von b), b) $^1/_{10}$ n-alkoh. NaOH, die in der Wärme mit Phenolphtaleïn titriert wird, und c) $^1/_{10}$ n-Stearinsäure in A. 2 g *Seife* werden in 50 ccm A. gelöst, mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-Stearinsäure 30 Min. am Rückflußkühler auf dem Dampfbade bei Ggw. von Phenolphtaleïn gekocht und dann mit $^1/_{10}$ n-NaOH zurücktitriert. Man erhält so das Gesamtalkali. Sodann fällt man eine neue Menge Seife (2 g in 50 ccm A. am Wasserbade gelöst) mit etwa der berechneten Menge einer 10%igen $BaCl_2$-Lsg. (1 ccm $^1/_{10}$ n-Stearinsäure = 0.0122 g $BaCl_2 . 2H_2O$ oder 0,122 ccm 10%ige $BaCl_2$-Lsg.), erhitzt einige Minuten und titriert dann mit $^1/_{10}$ n-Stearinsäure langsam und unter beständigem Schütteln mit Phenolphtaleïn auf farblos. Zur Kontrolle macht man noch einen Blankoversuch unter denselben Bedingungen. Man erfährt so den Gehalt an Ätzalkali und aus der Differenz zwischen Gesamtalkali und Ätzalkali den Gehalt an Carbonat. *Rh.*

---

[1]) Arch. Pharm. **238**, 48—58. — [2]) Jahrbuch der Hamburger Wissenschaftl. Anst. **9** (1891) und Sadebecks Tropische Nutzpflanzen Ostafrikas, S. 19. — [3]) Patentbl. **21**, 1478. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 693—695.

Rob. Henriques und Otto Mayer. Neue Methode zur Bestimmun der Gesamt-, des freien und des kohlensauren Alkalis in Seifen[1]. — Der von den Vff. benutzte Apparat besteht aus einem Erlenmeyerkolb (400 ccm Inhalt) mit einem gut schließenden, dreifach durchbohrt Stopfen. Die eine Bohrung desselben trägt einen kleinen (etwa f 100 ccm) offenen Tropftrichter, die anderen ein Luftzu- und -ableitung rohr, durch die von CO_2 befreite Luft zugeführt bzw. über eine Trocke flasche mit konz. H_2SO_4 und ein Chlorcalciumrohr in einen gewogen Kaliapp. abgeleitet wird. Ein Luftaspirator vollendet die einfac Apparatur. Zur Bestimmung selbst werden 5 bis 10 g des *Seifen*-Durc schnittmusters in etwa 110 ccm W. in der Wärme gelöst, nach dem E kalten mit einer abgemessenen Menge $^1/_2$ n-HCl zers., langsam Lu durchgeleitet und die CO_2 im Kaliapp. gewogen. Die zersetzten Fet säuren werden, wie bei Bestimmung der Hehnerzahl, abfiltriert, m heißem W. gewaschen und sodann einmal die gesamte wäss. Lauge u ferner die alkoh. Lsg. mit $^1/_2$ n-Lauge titriert. Man findet so: a) d Gesamtalkaligehalt, b) den der CO_2 entsprechenden Alkaligehalt u c) den den Fettsäuren entsprechenden Alkaligehalt. Aus der Differe dieser Werte ergibt sich der Gehalt an freiem Alkali, wofern nicht no Alkali an Kieselsäure, Borsäure oder ähnliche Beschwerungsmittel g gebunden ist. Durch Eindampfen und Trocknen bis zur Gewichtskonsta der alkoh. neutralisierten Fettsäurelsg. erhält man den Gehalt an Rei seife, und zieht man von diesem Werte den experimentell gefunden Alkaligehalt ab, so erfährt man den Prozentgehalt an unl. Fettsäure ihre Säurezahl und ihr mittleres Molekulargewicht. Die geschilder Methode erwies sich zuverlässig bei der Untersuchung selbst hergestellt Stearin- und Ölsäureseifen, sowie einer gelben Kernseife des Hande aber nicht bei einer roten Eschweger Seife. Bei dieser, die im wesen lichen aus Palmkernöl bestand, das größere Mengen in heißem W. l. Säur enthält, genügt nicht die Bestimmung der Hehnerzahl, sondern die d Gesamtsäuren wird erforderlich. Zu diesem Zwecke zers. man eine g wogene Menge der Seife mit Säure und Ä. in einem Scheidetrichter od einer Huggenbergschen Bürette, titriert die äth. Lsg. mit alkoh. Laug wägt die so ermittelte Reinseife und bestimmt daraus den Gesam fettsäuregehalt. *Rh.*

Julius Stockhausen in Krefeld. Verfahren zur Herstellung ein gelatineartigen Seife. [D. R.-P. Nr. 113433][2]. — Man erhält eine neu sauer bis alkalisch reagierende, in konz. Form gelatineartige *Seife* dur Anwendung erheblich größerer Mengen Alkali als den bisher übliche Es sind 6 Proz. NaOH, auf möglichst säurefreies, sulfoniertes Öl b rechnet, erforderlich. *Oett.*

F. Freyer. Die Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen[3]. — Unter Glycerinseifen versteht man im Handel alle durchscheinend Toiletteseifen, auch wenn dieselben Glycerin als Füllmaterial nicht en halten. Neuerdings wird an Stelle von Glycerin mit Vorliebe Roh zucker, und zwar 10 bis 15 Proz. zugesetzt, da solche Seifen g höhere Temperaturen vertragen, ohne Fl. auszuschwitzen. Bei der Analy

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 785—788. — [2] Patentbl. 21, 1318. — [3] Österr. Chemikerzeit. 3, 25—26; Chem. Centr. 71, I, 693.

solcher Seifen ist außer auf *Rohrzucker* auch auf *Invertzucker*, *Dextrose* und *Dextrin* zu achten. Vf. löst 16,28 g *Seife*, d. i. $^1/_4$ Normalgew. für 250 ccm, in 50 bis 100 ccm W. auf dem Wasserbade, gibt unter starkem Rühren so viel 10 %ige $BaCl_2$-Lsg. hinzu, bis die Schaumbildung aufhört, und füllt auf 260 ccm auf, wobei das Vol. des Ba-Niederschlages mit 10 ccm berücksichtigt ist. Das Filtrat wird direkt polarisiert, dann auf reduzierende Zucker geprüft, eventuell invertiert und wieder polarisiert oder auch der Zucker nach der Inversion gewichtsanalytisch bestimmt. *Bsch.*

Carl Schmidt in Magdeburg-Buckau. Verfahren zur Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bzw. Lanoglycerin andererseits. [D. R.-P. Nr. 107 732][1]). — Durch Behandeln von destilliertem *Wollfett* oder Fraktionen desselben mit alkoh. Alkalien oder alkoh. NH_3 scheiden sich die unverseifbaren Substanzen an der Oberfläche der Fl. als Öl ab. Die Seifenlsg. wird durch Dest. vom A. befreit und für sich oder mit anderen Fetten gemischt auf *Seifen* oder freie Fettsäuren verarbeitet. Der unverseifbare Anteil wird mit alkoh. Alkali ausgewaschen, der A. durch Dest. entfernt und der Rückstand durch Behandeln mit Ä., Benzin o. dgl. oder auf mechanischem Wege, etwa durch Auswaschen mit $CaCl_2$-Lsg. und heißem W., Trocknen und Centrifugieren von etwa suspendierten Seifen befreit. *Oett.*

C. Dreher in Freiburg i. B. Verfahren zur Herstellung einer unverseiftes Harz enthaltenden, als Papierleim zu verwendenden Harzseife. [D. R.-P. Nr. 112 614][2]). — Man erhält eine mit W. vollkommen gleichmäßige Emulsion liefernde *Harzseife* von möglichst hohem Gehalt an freiem, unverseiftem Harz durch Verwendung von Phenol oder dessen Homologen, worin die Harze ll. sind. *Oett.*

D. Peniakoff in Selzaete, Belgien. Verfahren zum Leimen von Papier mit Harzseife. [D. R.-P. Nr. 113 467][3]). — Als Leimmasse wird eine durch Auflösen von Harz in Natrium- oder Kaliumaluminat hergestellte *Tonerdealkaliharzseife* benutzt. *Oett.*

Curt Röhr uud Ferd. Haupt in Altona. Verfahren zur Herstellung von Seifen für die Papierleimung. [D. R.-P. Nr. 114 819][4]). — *Harz*, *Öl*, *Fett*, *Blut*, *Seetang* werden einzeln oder zu mehreren in Natron- oder Sulfatzellstoffablaugen aufgelöst oder damit extrahiert. Die Seife soll für sich allein oder in Mischung mit Harzleim zur Papierleimung Verwendung finden. *Oett.*

Oskar Seebeer in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Salmiakseife. [D. R.-P. Nr. 113 895][5]). — Einer durch teilweise Verseifung einer Fettsäure hergestellten sauren *Seife* wird in noch flüssigheißem Zustande Chlorammon zugefügt. Nach dem Erkalten mengt man die in kleine Späne geschnittene Seife einer gewöhnlichen Seife bei. Die so hergestellte Seife hat die Eigenschaft, beim Lösen in W. NH_3 zu entwickeln. *Oett.*

F. Krafft und R. Funke. Über die Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen[6]). — In einer früheren Mitteilung[7]) hat der eine der

[1]) Patentbl. **21**, 194. — [2]) Daselbst, S. 1011. — [3]) Daselbst, S. 1198. — [4]) Daselbst, S. 1519. — [5]) Daselbst, S. 1191. — [6]) Ber. **33**, 3210—3212. — [7]) Ber. **29**, 1334; **32**, 1596; vgl. JB. f. 1899, S. 110.

Vff. die Annahme gemacht, daß Seifen vom W. unter Spaltung in Fettsäure und Alkali, jedoch innerhalb einer gewissen Grenze ohne Aufhebung des Zusammenhanges zwischen diesen Komponenten gelöst werden, so daß genügend konz. Seifenlamellen als wasserhaltige Membranen von schwammiger Beschaffenheit angesehen werden können. In ausgezeichneter Weise ließ sich dies nach den neuen Versuchen der Vff. an hochmol., schwer l., aber leicht flüssig werdenden Seifen, namentlich an den *Heptylaminsalzen* von *Öl-*, *Elaïdin-*, *Eruca-* und *Brassidinsäure* dartun. Durch Mischung der verflüssigten Komponenten wurden Seifen von den Smpp. 14°, 45°, 21,5°, 44,5° dargestellt und diese in der Nähe ihrer Smpp. mit W. zusammengebracht. Es traten dann eigentümliche, auf Diffusion beruhende Quellungsprozesse ein, deren Einzelheiten in der Arbeit niedergelegt sind. Beschrieben wird auch das Verhalten von kolloidalen Hohlkörpern aus Heptylaminseifen gegen NaCl, sowie gegen diffusionsfähige Farbstoffe. *Tr.*

Wilh. Schuh i. F. Karl Kreller in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung eiweißhaltiger Seife. [D. R.-P. Nr. 112456][1]. — Albumin, im vorliegenden Falle der Gesamtinhalt des Eies, wird mit Formaldehyd versetzt und dem Fette und der Lauge vor der Verseifung unter fortwährendem Rühren *in der Kälte* zugefügt. Wenn während des Rührens das erste Stadium der Verseifung eingetreten ist, so wird der dickflüssige Seifenleim zur vollständigen Verseifung in mit Tuch ausgelegte Kästen gegossen und darin sich selbst überlassen. Die *Seife* ist direkt schneid-, preß- und versandfähig, sie ist sehr lange lagerfähig, ohne daß ein Schwinden, Ausschlagen oder Ranzigwerden eintritt. *Oett.*

R. Hirsch. Zur Frage nach der Denaturierung des Alkohols für die Toiletteseifenindustrie[2]. — Spiritus für *Toiletteseifen* soll mit 1 Tl. Ricinusöl und 0,4 Tln. Natronlauge denaturiert werden, während Vf. den Zusatz von 10 Tln. Ricinusöl, 2 Tln. NaOH und einer genügenden Menge äth. Öle auf 100 Tle. Spiritus gefordert hatte. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß bei der von der Steuerbehörde vorgeschriebenen Denaturierung ein Mißbrauch leicht insofern gemacht werden kann, als z. B. *Bayrum* aus dem derart denaturierten Spiritus mittels etwas Bayöl usw. sehr leicht bereitet werden kann, während dies bei Anwendung von mehr NaOH und Ricinusöl unmöglich ist. Auch in wirtschaftlicher Hinsicht ist die neue Denaturierungsvorschrift anfechtbar, da gerade die größeren Fabriken, die für Export arbeiten, von der Erlaubnis der Denaturierung ausgeschlossen sein sollen. *Rh.*

Weygangs Oil Products Company Ltd. in County of London. Herstellung eines Ersatzes von trocknendem Öl durch Anwendung von Petroleum. [D. R.-P. Nr. 114977][3]. — Zu in erhitztem Petroleum gelöstem *Harz* wird das mit W. angeschlämmte Oxyd eines Erdalkalimetalles oder (zur Erhöhung der Trockenfähigkeit des Öles) ein Metalloxyd in solchen Mengen gegeben, daß das Harz nicht eine völlige Verseifung erfährt. *Oett.*

J. Werder. Zur Untersuchung von Bienenwachs[4]. — Der Vorschlag Buchners, Wachs durch direktes einstündiges Erhitzen über

---

[1]) Patentbl. **21**, 1078. — [2]) Chem. Ind. **23**, 511—512. — [3]) Patentbl. **21**, 1567. — [4]) Chemikerzeit. **24**, 967—968.

dem Drahtnetz zu verseifen, ist nach Vf. durchaus zu empfehlen. Beim Eingießen von sd. W. in die alkoh. Lsg. des verseiften *Wachses* entstehen bei Ggw. von Paraffin oder Ceresin (selbst unter 5 Proz.) mehr oder weniger starke Trübungen; ein Abdampfen des A. und Zufügen von Glycerin, wie Weinwurm[1]) verlangt, ist nicht erst erforderlich. Zur Beurteilung der Echtheit eines Wachses kann schließlich auch noch die Bestimmung der mit Ä. ausziehbaren Stoffe nach dem Verseifen des Wachses dienen, d. h. in der Hauptsache die Bestimmung des Myricylalkohols und der Kohlenwasserstoffe. Bei 21 Proben Wachsarten schwankte der Gehalt an in Ä. l. Stoffen nach der Verseifung zwischen 48,55 bis 53,01 Proz., der Smp. des Ätherextraktes bewegte sich zwischen 71 bis 74°. Ein Gehalt an Paraffin oder Ceresin erhöht den Gehalt an in Ä. l. Stoffen, doch zeigte ein Wachs, das nur 47,43 Proz. Ätherextrakt nach der Verseifung ergab, auch nach Zusatz von 5 Proz. Ceresin normale Werte, so daß man immer noch andere Proben heranziehen muß. *Rh.*

Karl Dieterich. Zur Untersuchung von Wachs[2]). — Im Anschluß an die Untersuchung von Werder[3]) weist Vf. darauf hin, daß man nicht, wie das D. A. B. IV. vorschreibt, 5 g, sondern nur 3 g *Wachs* mit 20 ccm $^1/_2$ n-alkoh. Kalilauge durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen am Rückflußkühler verseifen kann. Bei 5 g Wachs ist entweder die doppelte Menge Lauge nötig oder aber nach Werder ein Erhitzen von mindestens $1^1/_2$ Stdn. *Rh.*

Otto Eichhorn. Über eine neue Modifikation der Hüblschen Methode zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von Wachs[4]). — *6 g Wachs* werden zur Bestimmung der Säurezahl in einem Erlenmeyerkolben mit 60 ccm reinem Amylalkohol bei direkter Flamme auf einer Asbestunterlage zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$ n-alkoh. KOH titriert. Von Carnaubawachs nimmt man 3 g und 120 ccm Amylalkohol. Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden etwa 5 g Wachs im 30 ccm-Kolben mit genau 60 ccm reinem Amylalkohol und 25 ccm $^1/_1$ n-alkoh. Kalilauge ohne Rückflußkühler $^1/_2$ Std. im sd. Wasser- oder Dampfbade erhitzt und nach Zusatz von 1 ccm 1%iger Phenolphtaleïnlsg. mit $^1/_2$ n-HCl unter starkem Umschütteln zurücktitriert. Wenn die Fl. farblos geworden, bringt man sie wieder in das Wasserbad und hört mit dem Zusatz der HCl nicht eher auf, als bis die untere wäss. Schicht auch nach längerem Erwärmen sich nicht mehr rötet. Zur Titerstellung muß man stets unter gleichen Bedingungen einen Blankoversuch mit 60 ccm Amylalkohol und 25 ccm n-KOH machen, da selbst reiner Amylalkohol wohl infolge eines Estergehaltes eine Abnahme der Alkalität bewirkt. Bei gelbem Wachs setzt man zweckmäßig noch 10 bis 15 ccm W., bei Japanwachs 25 ccm W. zu, um den Farbenumschlag deutlicher erkennen zu können. — Vf. erhielt nach den obigen Methoden zuverlässigere Werte als bei Verwendung von Äthylalkohol, der nur einen Teil des Wachses zu lösen vermag. Wachse mit der Verseifungszahl 90 sind deshalb noch nicht als gefälscht zu betrachten. *Rh.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 519; JB. f. 1897, S. 1367. — [2]) Chemikerzeit. 24, 995; Pharm. Zeitg. 45, 888. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 640—645.

Adolf Gentzsch in Wien. Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Wachsarten und Teeren. [D. R.-P. Nr. 111088][1]). — In die auf mehr als 100° erhitzte Masse (*Wachs*, *Asphalt* u. dgl.) wird unter stetem Umrühren eine Lsg. oder Suspension von $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$ und Fe_2O_3 eintropfen gelassen. *Oett.*

Franz Gatzsche in Freiberg i. S. Verfahren zur Herstellung von Linoleumteppichen mittels einer Leim und Wachs enthaltenden Masse. [D. R.-P. Nr. 111287][2]). — Mit einer Mischung von *Wachs*, Wolframsäure, Leim, Leinöl, Ocker, Bleiglätte und W. heiß durchtränktes filziges Gewebe wird zwischen Walzen gepreßt. *Oett.*

Thiosäuren. Sulfosäuren.

H. Causse. Über die Anwesenheit von Eisenoxysulfocarbonat im Rhonewasser[3]). — Nach Vf. enthält das *Rhonewasser* im Sommer vom Juni bis September *Eisenoxysulfocarbonat* $CO{<}^{O}_{S}{>}Fe$. Die Menge des letzteren ist anfangs gering, erreicht mit Mitte September ihr Maximum, um darauf wieder allmählich abzunehmen. Verfasser nimmt an, daß der Bildungsvorgang sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht: $CO_2 + FeS = CO{<}^{O}_{S}{>}Fe$. Das FeS soll durch die reduzierende Wirkung organischer Substanz im Flußwasser aus $FeSO_4$ entstehen. *Bsch.*

E. D. Campbell. Über die Darstellung von xanthogensaurem Kalium für Nickelbestimmungen[4]). — Das Verfahren zur Bestimmung von Ni im Nickelstahl, welches Vf. in Gemeinschaft mit Andrews ausgearbeitet hat[5]), gibt nur brauchbare Resultate bei Anwendung von sorgfältig zubereitetem xanthogensaurem Kali. Um solches zu erhalten, gießt man allmählich und unter Kühlung in Eiswasser den CS_2 in die kalt bereitete, von K_2CO_3 abgegossene absolut alkoh. Lsg. von KOH, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig mit A. und Ä. und trocknet ihn bei 100°. *Bsch.*

R. Grassini. Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse[6]). — Vf. hat das von Papasogli[7]) zur Erkennung von Ni und Co angegebene Reagens — eine gelb gefärbte Lsg. gleicher Voll. von 50%iger NaOH, reinem Amylalkohol und CS_2 — auch zum Nachweis anderer Metalle benutzt und folgende Farbenrkk. festgestellt:

Metalle:	Ag in ammoniak. Lsg.	Pb in neutraler Lsg.	Mercurosalze	Mercurisalze	Sb in HCl-Lsg.	As in saurer Lsg.
Amylxanthogensaures Na	intensiv blutrot	pomeranzenfarbig	braunschwarz	schmutziggelb	pomeranzenfarbig	kanariengelb

[1]) Patentbl. 21, 831. — [2]) Daselbst, S. 867. — [3]) Compt. rend. 131, 947—949; Bull. soc. chim. 25, 220—224. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 307—308. — [5]) Daselbst 17, 125; vgl. JB. f. 1895, S. 2853. — [6]) L'Orosi 22, 369—372; Ref. Chem. Centr. 71, I, 922. — [7]) L'Orosi 21, 265; siehe JB. f. 1898, S. 949.

ĭetalle:	Sn in saurer Lsg.	Bi in saurer Lsg.	Cd in NH_3-Lsg.	Cu in sehr verd. NH_3-Lsg.	Al in Na_2CO_3-Lsg.	Fe in neutraler oder schwach saurer Lsg.
Amyl-nthogen-ıures Na	braun	rotbraun	lebhaft gelb	rot	weißer Niederschlag	intensiv gelbrot

ĭetalle:	Mn	Zn	Ca	Ba	Mg	Sr	K	Na
Amyl-nthogen-ıures Na	rotgelb wie beim Fe	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung

benutzt diese Rkk. zum Nachweis der verschiedenen Metalle in den zelnen Gruppen der üblichen qualitativen Analysenmethode. In ıppe I (Ag, Pb, Hg) behandelt man die betreffende Lösung dieser talle mit HCl, wäscht den entstandenen Niederschlag mit sd. W. und ist im Filtrat a) Pb, im Niederschlage b) nach der Behandlung mit I_3 das Hg und Ag mittels amylxanthogensaurem Na nach. In ıppe II mit den Untergruppen a) Pb, Hg, Cu, Bi und Cd, und b) Sb, As (Au, Pt), sowie in den Gruppen III Fe, Cr und Al und IV Mn, , Co und Ni kann man mittels amylxanthogensaurem Na ebenfalls Metalle erkennen. *Bsch.*

Heinrich Alexander in Hamburg. Verfahren zur Herstellung er konservierend wirkenden Anstrichmasse für Schiffböden. [D. R.-P. . 107 237] [1]). — Einer nach bekannter Weise hergestellten Anstrichsse werden Schwermetall-*Xanthogenate*, besonders methyläthyl- oder ylxanthogensaures Cu oder Zink in fester Form oder in CS_2-Lsg. zuetzt. Neben der Giftwirkung besitzen diese Xanthogenate gleichzeitig ch färbende Eigenschaft. *Oett.*

F. Cojazzi. Über die Energie einiger Oxysulfonsäuren [2]). — Die rsuche wurden vorgenommen mit *Oxymethyl-*, *Oxyäthyl-* und *Oxyiso-ylsulfonsäuren*, welche sämtlich stark dissoziieren. Von diesen Säuren d ihren Na-Salzen wurden die *elektrische Leitfähigkeit*, sowie die *Kon-nten ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten* bestimmt und diese mit den sprechenden Zahlen für die *isomeren Alkylschwefelsäuren* verglichen, raus sich ergab, daß die Oxysulfonsäuren etwas weniger energisch d als ihre entsprechenden Isomeren, doch waren die Differenzen so ing, daß, bei der starken Dissoziation der Säuren, dieselben auch glicherweise innerhalb der Fehlergrenzen liegen. *Bsch.*

W. J. Pope und S. J. Peachey. Raumkonfiguration der Derivate vierwertigen Schwefels [3]). — Behandelt man Methyläthylthetinmid in wäss. Lsg. mit der entsprechenden Menge Silber-d-camphersfonat, filtriert und destilliert das W. unter vermindertem Druck ab, hinterbleibt *Methyläthylthetin-d-camphersulfonat* (I). Aus A. und Ä.

---

[1]) Patentbl. 21, 161. — [2]) Gazz. chim. ital. 30, I, 187—188. — [3]) Chem. ws 81, 80—81.

farblose mikroskopische Prismen, Smp. 115 bis 117°. *Methyläthylthet d-α-bromcamphersulfonat* (II) wurde auf analoge Weise dargestellt; weiß seidenartige Nadeln, Smp. 166 bis 168°.



Das molekulare Drehungsvermögen dieser Salze in verdünnter wä Lsg. ist das der optisch-aktiven Säureionen, so daß die basische Theti gruppe keine optische Aktivität besitzt. Das asymmetrische Thetin optisch-aktive Komponenten zu zerlegen gelang nicht. Es ist fern sehr unwahrscheinlich, daß beide Salze partiell racemisch sind und e d- und l-Thetinradikal enthalten. Es wird der Schluß gezogen, da wenn der Schwefel tatsächlich vierwertig in diesen Salzen ist, die vi direkt an den Schwefel gebundenen Atome in einer Ebene mit der selben liegen, und daß der vierwertige Schwefel nicht zu enantiomorph Konfigurationen führen kann. *Bsch.*

W. J. Pope und St. J. Peachey. Optisch-aktive Schwef verbindungen. *d-Methyläthylthetinplatinchlorid* [1]). — Die Vff. hab aus *Methyläthylthetin* optisch-aktive Salze dargestellt. Das optisc Drehungsvermögen wird dem asymmetrisch vierwertigen Schwefelato zugeschrieben. Die Salze dienen zum Beweise dafür, daß die vier m dem Schwefelatom verbundenen Gruppen ähnlich wie beim Kohlenst die Ecken eines Tetraëders bilden, in dessen Innerem sich das Schwef atom befindet. *d-Methyläthylthetin-d-camphersulfonat* (I), aus Methy äthylthetinbromid und d-camphersulfonsaurem Ag, Smp. 115 bis 11



Nach 40- bis 50maliger Kristallisation aus Ä.-A. entsteht eine b 118 bis 120° schmelzende Modifikation mit $[\alpha]_D = +18{,}6^0$ und [M $= + 68{,}0^0$. *d-Methyläthylthetin-d-bromcamphersulfonat* entsteht anal dem vorigen aus Methyläthylthetinbromid und bromcamphersulfonsaure Ag. Das entstehende Salz schm. bei 166 bis 168° und zeigt, 30 m aus Aceton kristallisiert, $[\alpha]_D = +62{,}7^0$, $[M]_D = +290{,}5^0$. *d-Meth äthylthetinplatinchlorid* (II) wird aus einem der beiden vorigen Sal erhalten, indem man das eine oder andere in A. löst, mit HCl verset und mit $PtCl_4$ fällt; Smp. 177 bis 180°, unl. in absolutem A. [α $= +4{,}5^0$, $[M]_D = +30{,}2^0$. *Bsch.*

L. Vanzetti. Versuche, optische Antipoden unter den Derivat des vierwertigen Schwefels zu erhalten. *Zwei neue Thetinderivate* [2]). - Es werden zunächst frühere Arbeiten, besonders die von Brjuch nenko [3]) und Aschan [4]) über das vierwertige Schwefelatom und d Identität seiner Affinitäten besprochen. Im Gegensatz zu diesen Autore welche Sulfine benutzten, verwandte Vf. zu seinen Arbeiten *Theti derivate* vom Typus $RRS.(OH)(CH_2.COOH)$, welche in Form ihr Bromderivate, $RRS.Br.(CH_2.COOH)$, durch Einw. von Monobromess

[1]) Chem. Soc. J. **77**, 1072—1075. — [2]) Gazz. chim. ital. **30**, I, 175—1 — [3]) Ber. **31**, 3176; vgl. JB. f. 1898, S. 981. — [4]) Ber. **32**, 993; vgl. JB. f. 18 S. 2339.

re auf Thioäther gewonnen werden. Die unten beschriebenen Spaltungs-
suche führte Vf. mit dem von Carrara bereits dargestellten Methyl-
ylthetin, sowie mit den bisher noch unbekannten Verbb. des Methyl-
yl-α-propionyl- und Methyläthyl-β-propionylthetins aus, welche drei
rper den Schwefel an vier verschiedene Gruppen gebunden enthalten,
hrend das Methyläthyl-α-propionylthetin außerdem noch ein asym-
trisches C-Atom aufzuweisen hat. *Methyläthyl-α-propionylthetin* wird
Form seines Bromids, $(CH_3)(C_2H_5)S(Br)(CH(CH_3).COOH)$, bei mehr-
igem Stehen einer Lsg. von α-Brompropionsäure in Methyläthyl-
fid erhalten. Durchscheinende, zerfließliche Tafeln. Durch Umsetzung
tels AgCl wird aus dem Bromid das Chlorid gewonnen, dessen *Pt-
z*, $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2PtCl_4$, trikline Kristalle vom Smp. 132 bis 133°
er Zers. bildet. *Methyläthyl-β-propionylthetin.* Das *Bromderivat*,
$H_3)(C_2H_5)S(Br)(CH_2.CH_2.COOH)$, bildet sich bei 12 stündigem Er-
zen äquimol. Mengen von β-Brompropionsäure mit Methyläthylsulfid
Rückflußkühler. Das *Platindoppelsalz des Chlorids*, $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2$
Cl_4, schm. bei 164° unter Zersetzung. Die Versuche, diese Thetin-
ivate durch Mikroorganismen, z. B. *Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo*,
ggiatoa (Leptotricheen von Zopf), zu spalten, führten zu keinem
ultat, doch beabsichtigt Vf., neue Spaltungsversuche mit anderen
pern, die Schwefel an vier verschiedene Gruppen gebunden enthalten,
h diesen und anderen Spaltungsmethoden fortzusetzen. *Bsch.*

E. Billows. Kristallform des Methyläthyl-α-propionylthetinchloro-
tinats [1]). — Die lebhaft rot gefärbten, tafelförmigen Kristalle des
thyläthyl-α-propionylthetinchloroplatinats, $[CH_3.C_2H_5.Cl.S.CH(CH_3)$
$OH]_2PtCl_4$, sind asymmetrisch, $a:b:c = 0,9655:1:0,8425$,
$= 82°27'$, $\beta = 121°$, $\gamma = 127°23'$. *Tr.*

Aldehyde.

Max Klar in Leipzig-Lindenau und C. Schulze in Mar-
g a. d. Lahn. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, insbesondere
Formaldehyd, durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mit
t unter Vermittelung einer Kontaktmasse. [D. R.-P. Nr. 106 495] [2]).
Geregelte Mengen von fein zerteiltem A. werden unter Darbietung
ßer Berührungsflächen einem ebenfalls geregelten Luftstrom ent-
engeführt. Hierbei wird entweder die Luft oder der A. oder das
Luftgemisch erwärmt. *Oett.*

Maximilian Ripper. Eine allgemein anwendbare, maßanalytische
timmung der Aldehyde [3]). — Eine mit Jodlsg. titrierte Alkalidisulfit-
wird mit dem zu bestimmenden Aldehyd geschüttelt und mit Jod-
ng zurücktitriert. Da das an Aldehyd gekettete Disulfit von Jod
t oxydiert wird, kann aus der Differenz die Aldehydmenge berechnet
den. *Fro.*

---

[1]) Rivista di Mineral. Padua 20, 80—82; Ref. Zeitschr. Kristall. 32,
—535. — [2]) Patentbl. 21, 214. — [3]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 844;
atsh. Chem. 21, 1079—1085.

Arthur Smith in Brockley, Kent, England. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmaterials für Ebonit, Holz u. dgl. [D. R.-P. Nr. 112685][1]). — *Acetaldehyd*, *Paraldehyd* oder polymerisierter *Formaldehyd* wird mit Methylalkohol gemischt und hierauf mit Carbolsäure, sowie mit Fuselöl oder Methylalkohol versetzt, die mit HCl oder SO_2 gesättigt sind. Die erhaltene Masse wird mit Paraffin behandelt. Das erhaltene Prod. soll als Ersatzmaterial für Ebonit, Holz u. dgl., sowie als Isoliermaterial Verwendung finden. *Ockt.*

A. Josopait. Über das Vorkommen von Formaldehyd im Pflanzensaft[2]). — Vf. macht einige kritische Bemerkungen zu einem Aufsatz von Bokorny, welcher an dem von Polacci erbrachten Nachweise des Formaldehyds im Planzensaft zweifelt. Nach Vf. liegt kein Grund vor, die Richtigkeit der Polaccischen Resultate zu bezweifeln, doch sind die von genanntem Autor aufgestellten Sätze zu berichtigen. So muß es z. B. heißen: In den farbigen, Chromatophoren führenden Planzenteilen tritt bei Sonnenlicht HCOH auf, sowie der Formaldehyd fehlt in den Gewächsen, welche keine farbigen Chromatophoren besitzen. *Tr.*

Carl Goldschmidt. Über Reaktionen des Formaldehyds[3]). — Aus Acetanilid und *Formaldehyd* entsteht *Anhydro-p-acetylamidobenzylalkohol*, C_9H_9NO, eine weiße Base. Wirkt überschüssiger Formaldehyd auf Resorcin in Ggw. von verd. Säure, so entsteht statt Methylenresorcin eine in Alkalien unl. gefärbte *Verb.* $C_{17}H_{16}O_6$. *Fro.*

Jules Wolf. Über die Bestimmung des Formaldehyds[4]). — Für konz. Lsg. wird die Methode von Blank und Finkenbeiner wie folgt modifiziert. 1 ccm einer 40%igen Formaldehydlsg. mit 10 ccm dreifach n-NaOH versetzt, wird mit 15 ccm eines 12%igen H_2O_2, auf 50 ccm verd., oxydiert und nach 10 bis 15 Minuten mit n-H_2SO_4 zurücktitriert. Verd. Lsgg. werden kolorimetrisch bestimmt. Die Formaldehydlsg. wird mit je 1 ccm Dimethylanilin und Eisessig durch 4- bis 5stündiges Erhitzen auf 60° kondensiert. Man neutralisiert, destilliert das Dimethylanilin ab, gibt 1 ccm Eisessig hinzu, füllt auf ein bestimmtes Vol. auf und gibt staubfreies PbO_2 hinzu. Die dabei auftretende Blaufärbung wird mit derjenigen verglichen, die man mit Formaldehydlsgg. von bekanntem Gehalt erhält. *Fro.*

M. Wintgen. Ein Nachwort zu der Formaldehydbestimmung in der Luft[5]). — Abwehr der Einwände von Peerenboom. *Fro.*

Eduardo Filippi und Francesco Motolese. Untersuchungen über die Ausscheidung des Formaldehyds[6]). — Einleitend fassen Vff. die Resultate der Arbeiten zusammen, welche über die biologischen Eigenschaften des *Formaldehyds* erschienen sind. Formaldehyd hat desinfizierende oder wenigstens bakterizide Eigenschaften. Formaldehydlösungen rufen eine örtliche Reizwirkung hervor, wirken kaustisch und geben umschriebene Nekrosen. Formaldehyddämpfe rufen nicht sehr schwere toxische Wirkungen hervor, dagegen wirkt Formaldehyd inner-

[1]) Patentbl. 21, 1112. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 980—981. — [3]) Chemikerzeit. 24, 145. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 49—55; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 87—93. — [5]) Hyg. Rundsch. 9, 1173—1174; Chem. Centr. 71, I, 68. — [6]) Ann. chim. farm. 1900, S. 195—206.

auch injiziert stärker. Perrando hat nun bei Formaldehydver-
ngen in keinem Organ Formaldehyd nachweisen können, woraus zu
eßen war, daß Formaldehyd in Berührung mit dem Blut oxydiert
. Diesen Beobachtungen steht entgegen, daß Albertoni nach-
esen hat, daß Acetaldehyd im Organismus nicht oxydiert wird. Vff.
nen daher die Untersuchungen von mit Formaldehyd vergifteten
en, Wassermolchen, Fröschen und Kaninchen, wieder auf und be-
en sich zum qualitativen Nachweis des Formaldehyds eines neuen
els. Codeïn, in konz. H_2SO_4 gelöst, gibt mit Formaldehyd noch in
großer Verdünnung eine violette, intensiver werdende Färbung,
he schließlich in Braunviolett übergeht. Ameisensäure gibt mit
m Reagens eine graue, ins Grünliche übergehende Färbung. Mit
m Reagens können Vff. nachweisen, daß sich der Formaldehyd als
er bei vergifteten Tieren in allen Organen ablagert, daß der Form-
yd zum größten Teil durch Darm, Lunge und Niere als solcher
er ausgeschieden wird, und endlich, daß er als solcher in allen Or-
n noch lange Zeit nach dem Tode, sogar noch nach vorgeschrittener
nis nachzuweisen ist. *Fro.*

R. von Walther und A. Schlossmann. Über „neue“ Verwen-
sarten des Formaldehyds zu Zwecken der Wohnungsdesinfektion [1]).
erfasser halten den Lingnerschen Desinfektionsapparat für den
n. *Fro.*

Reinhold Walther in Dresden. Desinfektionsverfahren. [D. R.-P.
06726] [2]). — Durch Zusatz von Glycerin zur *Formaldehydlsg.* wird
rasche, vollständige und gleichmäßige Erfüllung des entsprechen-
Raumes mit dem *Desinfektionsmittel* ermöglicht. Eine Polymeri-
n des Formaldehyds tritt nicht ein. Die durch Versprühung er-
ten Nebel benetzen die Gegenstände gründlich und saugen sich in
in. *Oett.*

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.
hren zur Desinfektion mit Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 107244] [3]).
urch Einw. von W. auf ein Gemisch von polymerem *Formaldehyd*
gebranntem Kalk oder durch Ablöschen von CaO mit einer wäss.
aldehydlsg. wird durch die erzeugte Wärme nicht nur Formaldehyd
sondern auch eine große Menge Wasserdampf entwickelt. *Oett.*

Société française de désinfection in Paris. Verfahren zur
tellung eines Desinfektionsmittels. [D. R.-P. Nr. 109997] [4]). —
ymethylen besitzt in Lsgg., z. B. in Glycerin, stärkere desinfizierende
nschaften als *Formaldehyd.* Es nimmt weniger Raum ein und ist
r dosierbar als Formaldehyd. *Oett.*

Société Marseillaise d'Hygiène Publique et de Des-
ction in Marseille. Verfahren zur Desinfektion mittels Form-
yddämpfen. [D. R.-P. Nr. 114274] [5]). — Durch Zusatz von Senföl-
ofen zu den *Formaldehyddämpfen* wird die koagulierende Wirkung
ormaldehyds aufgehoben und die *Desinfektionswirkung* erhöht. *Oett.*

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. **46**, Nr. 46 u. 47; Chem. Centr. **71**, I,
264. — [2]) Patentbl. **21**, 63. — [3]) Daselbst, S. 163. — [4]) Daselbst, S. 585.
Daselbst, S. 1394.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Konservierung von Fleisch mit Hilfe von gasförmigem Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 110798] [1]). — Fleisch wird der Einw. von gasförmigem *Formaldehyd* ausgesetzt und der Raum nach vollendeter Sterilisation mit keimfreier Luft ventiliert. *Oett.*

Louis Henry. Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. Über einige Reaktionen des Methanals [2]). — Polyoxymethylen liefert mit PCl_5 *Methylenchlorid*, Sdp. 42°; mit PBr_5 *Methylenbromid*, Sdp. 98°; mit Acetylchlorid ein Additionsprod.: das *Methylenchloroacetet (Acetat des Methylchlorids)*, $ClCH_2.OCO.CH_3$, Sdp. 115°, und mit Acetylbromid *Methylenbromoacetat*, $BrCH_2.OCOCH_3$, $Sdp._{70}$ 70°, $Sdp._{746}$ 130°, $D.^{12}$ 1,656. *Fro.*

M. Hoehnel. Nachtrag zur Arbeit: Die Halogenderivate des Hexamethylentetramins [3]). — In der unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit [4]) hat Vf. die Mitteilung von Horton [5]) nicht erwähnt, in welcher das Perbromid, $(CH_2)_6N_4Br_4$, das Dijodid, $(CH_2)_6N_4J_2$, und das Perjodid, $(CH_2)_6N_4J_4$, beschrieben sind. *Fro.*

Enrico Rimini. Über eine Farbenreaktion des Äthylaldehyds [6]). — Eine Prioritätsreklamation gegenüber L. Lewins Arbeit [7]). *Fro.*

Carl Böttinger. Zum Nachweis von Aldehyd in Gärungsessig [8]). Während verd. Essigsäure frei von Aldehyd ist, enthält Gärungsessig stets *Aldehyd*. Farblose Lsgg. von Resorcin und Pyrogallol in konz. H_2SO_4 geben mit überschichteten Aldehydlsgg. farbige Ringe. Vf. benutzt diese Rk. zum Nachweis des Aldehyds in Gärungsessig und zum Nachweis der Herkunft des Essigs. *Fro.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Äthylaldehyddisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 106501] [9]). — Die Bildung von Methionsäure beim Einleiten von Acetylen in rauchende H_2SO_4 ist schon bekannt. Trägt man das Rk.-Prod. unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in W. ein und vermeidet bei der Aufarbeitung alkalische Rk., so entsteht als Zwischenprod. Aldehyddisulfosäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\!\!>C.CH(SO_3H)_2$. Die *Aldehyddisulfosäure* soll zu medizinischen Zwecken, sowie zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

F. X. Schmalzhofer. Über die Kondensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd [10]). — Durch Einw. von K_2CO_3, besser von $HKCO_3$ auf ein mol. Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd erhält man das *Aldol*, $C_5H_{10}O_2$, $Sdp._{20}$ 92°, neben einem höher sd. zähflüssigen Prod., welches dimol. ist. Dieses Aldol (I) wird durch Erhitzen im CO_2-Strome in *Tiglinaldehyd*, C_5H_8O, Sdp. 116 bis 117°, und über diesen durch Oxydation in *Tiglinsäure*, $C_5H_8O_2$, Smp. 64°, übergeführt. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 wird das Aldol

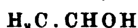
---

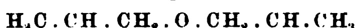
[1]) Patentbl. **21**, 812. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 48—56. — [3]) Arch. Pharm. **238**, 163. — [4]) Daselbst **237**, 692; JB. f. 1899, S. 1352. — [5]) Ber. **21**, 1999; vgl. JB. f. 1888, S. 1000. — [6]) Gazz. chim. ital. **30**, I, 279—281. — [7]) Ber. **32**, 3388; vgl. JB. f. 1899, S. 1191. — [8]) Chemikerzeit. **24**, 793—794. — [9]) Patentbl. **21**, 100. — [10]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 558; Monatsh. Chem. **21**, 671—692.

in das *Acetylderivat des Aldols*, $C_7H_{12}O_3$, Sdp. 105 bis 110°, durch Reduktion mit Aluminiumamalgam das *β-Glycol*, $C_6H_{12}O_2$ (II), $Sdp._{20}$ 112 bis 115°, Sdp. 200°, übergeführt. Die *Diacetylverb. des Glycols*, $C_9H_{16}O_4$, zeigt $Sdp._{18}$ 107 bis 108°. Durch verd. H_2SO_4 bei 130 bis 140° wird das Glycol in zwei Verbb. verwandelt. Die eine dieser Verbb., Sdp. 90 bis 95°, dürfte *Methyläthylacetaldehyd*, $C_5H_{10}O$, sein, da sie zu einer Säure, Sdp. 175°, wahrscheinlich *Methyläthylessigsäure*, oxydiert werden kann. Die andere Verb., Sdp. 180 bis 185°, entspricht der Formel $(C_5H_{10}O)_2$, läßt sich durch W. wieder zu dem Glycol aufspalten und wird als ein Prod. der Formel III angesehen.

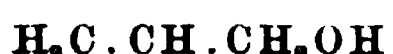
I. II. III.

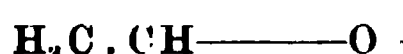


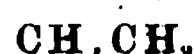












Bei der Oxydation des Glycols mit Permanganat wurde eine Oxysäure in Gestalt des Ca-Salzes isoliert, welche mit *α-Methyl-β-oxybuttersäure* identisch sein dürfte. Die Oxydation des Aldols ergab neben Essigsäure und Propionsäure eine Substanz, die für nicht ganz reines *Methyläthylketon* gehalten wird. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das Aldol (I) und darauf folgende Dest. entsteht ein Prod., $Sdp._{20}$ 150 bis 154°, welches als das *Oxim des Tiglinaldehyds*, dem etwas Oxim des Aldols beigemischt ist, erkannt wurde. — Wird das Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd durch alkoh. KOH kondensiert, so entsteht neben Methyläthylacroleïn und Crotonaldehyd ein Kondensationsprod., Sdp. 198 bis 207°, welches *Tiglinalkoholtiglinsäureester* sein dürfte und dieser Annahme entsprechend 4 At. Brom addiert. *Fro.*

A. Wogrinz. Über die Kondensation von Isovaleraldehyd und Acetaldehyd [1]). — Isovaleraldehyd und Acetaldehyd kondensieren sich unter dem Einfluß verschiedener Mittel, am besten durch eine gesättigte Pottaschelsg. und liefern neben Crotonaldehyd ein *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, $Sdp._{25}$ 100 bis 110°, welches frisch destilliert monomol. ist, nach einiger Zeit zähflüssig und dimol. wird. Das *Oxim des Aldols* ist eine zähe Substanz, $Sdp._{25}$ 144°. Durch $KMnO_4$ wird das Aldol oxydiert und liefert dabei eine zähflüssige *Oxysäure*, $C_7H_{14}O_3$, deren Ca-Salz, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$, analysiert wurde, neben Aldehyden und Isovaleriansäure. Beim Erhitzen für sich zerfällt das Aldol in der Hauptsache in Acetaldehyd und Valeral und spaltet in der Nebensache W. ab unter Bildung des *ungesättigten Aldehyds*, $C_7H_{12}O$, Sdp. 149 bis 150°, welcher bei der Oxydation Isovaleriansäure, Essigsäure, Oxalsäure und eine Säure vom Mol.-Gew. 146 ergibt. *Fro.*

C. G. L. Wolf. Der Schmelzpunkt vom Chloralhydrat [2]). — Von Ramsay und Young ist gezeigt worden, daß Chloralhydrat unter vermindertem Druck auf 64° erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen. Da für diese Verb. als Smp. 48 bis 57° in der Literatur angegeben ist und von Pope sogar zwei verschiedene Kristallformen für Chloralhydrat beschrieben sind, so hat Vf. sich eingehend mit diesen Fragen beschäftigt und kommt dabei zu folgendem Ergebnis: In der Schmelze existiert

[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 908—920; Monatsh. Chem. 22, 1—13. — [2]) J. phys. Chemistry 4, 21—32.

Chloralhydrat nur in einer Modifikation und rühren die Unterschiede in den beobachteten Smpp. von Dissoziationserscheinungen her und nicht von zwei verschiedenen Modifikationen. Der Smp. des nicht dissoziierten *Chloralhydrats* liegt über 72°. Beim Erhitzen verhalten sich die beiden von Pope beschriebenen Formen gleich. Der Sublimationsdruck für die nicht dissoziierte Verb. bei 72° ist etwa 22 mm. Der Punkt für stabiles Gleichgewicht für die feste Verb. mit Lsg. und Dampf liegt bei etwa 47°. *Tr.*

Joseph C. Christensen. Die Siedepunkte von Mischungen von Chloral und Wasser [1]). — Frühere Versuche über diesen Gegenstand von seiten Bancrofts hatten unbefriedigende Resultate ergeben, da es schwierig wurde, übereinstimmende Ablesungen am Thermometer zu erreichen. Vf. hat deshalb den zu diesem Zwecke benutzten App. von Bigelow modifiziert und teilt in Tabellen und Diagrammen seine Versuchsergebnisse mit. *Tr.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral. [D. R.-P. Nr. 115251] [2]). — Durch allmähliches Eintragen von Amylenhydrat in geschmolzenes Chloralhydrat oder durch Lösen von Chloralhydrat in der entsprechenden Menge Amylenhydrat unter Erwärmen am Rückflußkühler entsteht *Dimethyläthylcarbinolchloral*: $CCl_3.CH(OH)_2 + C_2H_5C(CH_3)_2OH = CCl_3CH(OH)OC(CH_3)_2C_2H_5 + H_2O$. *Oett.*

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 115252 [3]), erhält man Dimethyläthylcarbinolchloral auch durch Kondensation von Chloralhydrat und Trimethyläthylen (Amylen). Als Kondensationsmittel dienen HCl oder HBr. $CCl_3CH(OH)_2 + (CH_3)_2C{:}CH.CH_3 = CCl_3CH(OH)OC(CH_3)_2CH_2CH_3$. *Oett.*

Peters. Über die Wirkung des Dormiols, eines neuen Schlafmittels [4]). — Versuche über die Wirkung eines neuen Schlafmittels aus je 1 Mol. *Chloral* und *Amylenhydrat*. *Fro.*

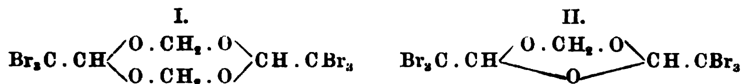
Emilio Gabutti. Bromalacetat, Chlorid und Bromid des Acetylbromals [5]). — Wasserfreies Bromal und Essigsäureanhydrid vereinigen sich schon in der Kälte, besser beim Erwärmen zu *Bromalbiacetat (Biacetat des βββ-Tribrom-αα-dioxyäthans)*, $Br_3C.CH(OCOCH_3)_2$, Smp. 76°, aus Ä., welches durch NaOH zu Bromoform, ameisensaurem und essigsaurem Natrium aufgespalten wird. Bromal und Acetylchlorid vereinigen sich schon in der Kälte zu *Acetylbromalchlorid (Acetat des αβββ-Chlortribromäthyls)*, $Br_3C.CHCl.OCOCH_3$, welches bei 45° unter Zers. sd. und durch KOH in Bromoform, KCl, ameisensaures und essigsaures Kali zers. wird. Analog entsteht bei Verwendung von Acetylbromid *Acetylbromalbromid (Acetat des αβββ-Tetrabromäthyls)*, $C_4H_4O_2Br_4$, welches bei 75° unter Zers. sd. und durch Alkali analog zers. wird. *Fro.*

A. Pinner. Über Verbindungen von Bromal mit Formaldehyd [6]). — Vf. hat früher gezeigt, daß sich Chloral und Formaldehyd durch konz.

---

[1]) J. phys. Chemistry 4, 585—597. — [2]) Patentbl. 21, 1560. — [3]) Daselbst, S. 1561. — [4]) Münch. med. Wochenschr. 47, 463—464; Chem. Centr. 71, I, 1301. — [5]) Gazz. chim. ital. 30, II, 191—196. — [6]) Ber. 33, 1432—1433.

H_2SO_4 zu Hexachlordimethyltetroxan und Hexachlordimethyltrioxin vereinigen. Das bei dieser Gelegenheit als Dichloralmethylenglycolat, $C_5H_6Cl_6O_4$, angesprochene Prod. hat sich als unreines Tetroxan erwiesen.



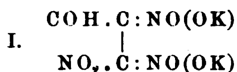
Analog vereinigen sich *Bromal* und Formaldehyd durch konz. H_2SO_4 zu *Hexabromdimethyltetroxan* (I), $C_6H_6Br_6O_4$, wl. Prismen, Smp. über 250°, und *Hexabromdimethyltrioxin* (II), $C_5H_4Br_6O_3$, ziemlich ll. in A., Smp. 212 bis 213°. *Fro.*

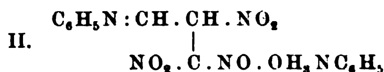
Moriz Kohn. Über die Kondensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd [1]). — Gesättigte Pottaschelsg. kondensiert die beiden Aldehyde zu einem *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, Sdp.$_{20}$ 98 bis 100°, welches nach seiner Entstehung der Formel I: $(CH_3)_2.C(CHO).CHOH.CH_2.CH_3$ oder II: $(CH_3)_2CH.CHOH.CH(CHO).CH_3$ entsprechen könnte. Vf. neigt der Ansicht zu, daß dem Aldol die Formel II zukomme, weil sich dasselbe, wenn auch unvollkommen in den *ungesättigten Aldehyd*, $(H_3C)_2.CH.CH:C(CHO).CH_3$, überführen läßt. Neben dem Aldol, $C_7H_{14}O_2$, entstehen bei der Kondensation *Isobutyraldol*, $C_8H_{16}O_2$, Sdp.$_{17}$ 106 bis 108°, und *Propionaldol*, nachgewiesen durch seine Überführung in das Oxim des Methyläthylacroleïns. Das *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, wird durch trockene Dest., besser durch Natriumacetat bei 100° zers. uud liefert dabei hauptsächlich Isobutyraldehyd und Propionaldehyd, nebenbei den *ungesättigten Aldehyd*, $C_7H_{12}O_2$, Sdp. 145 bis 150°. Das Aldol, $C_7H_{14}O_2$, wird durch Hydroxylamin in das *Aldoxim*, $C_7H_{15}NO_2$, Sdp.$_{21}$ 144°, durch Oxydation in Propionsäure und *β-Oxyisoheptylsäure*, $(CH_3)_2CH.CHOH.CH(CH_3).COOH$, Smp. 97°, deren Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$, mit $3H_2O$ kristallisiert, übergeführt. Diese Oxysäure ist bereits von Pospiechow dargestellt worden. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam wird das Aldol, $C_7H_{14}O_2$, in das *β-Glycol*, $C_7H_{16}O_2$, Smp. 58 bis 59°, Sdp.$_{17}$ 117 bis 118°, Sdp. 215 bis 216°, übergeführt. Die *Diacetylverb. des Glycols*, $C_{11}H_{20}O_4$, zeigt Sdp.$_{18}$ 116 bis 117°, Sdp. 226 bis 227°. — Bei der Einw. von alkoh. KOH auf Isobutyraldehyd und Propionaldehyd entsteht das erwartete Glycol nicht oder nicht in wesentlichen Mengen, dagegen wurde neben vielerlei nicht identifizierten Prodd. und neben Isobuttersäure der *ungesättigte Aldehyd*, $C_7H_{12}O$, bis zu 20 Proz. erhalten. Diese Verb. zeigt den Sdp. 146 bis 148°, ist allerdings nicht ganz rein erhalten worden, liefert mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin ein Kondensationsprod., das sich bei 215° zers., und addiert 2 At. Brom. Das Oxim dieses Aldehyds, $C_7H_{13}NO$, Sdp.$_{17}$ 100°, wird durch sd. Essigsäureanhydrid in sein Acetylprod., $C_7H_{12}NO.CO.CH_3$, Sdp.$_{17}$ 122°, durch dasselbe Mittel bei 130 bis 140° in das *Nitril*, $C_7H_{11}N$, Sdp.$_{17}$ 62 bis 64°, Sdp. 162 bis 164°, verwandelt. Die Verseifung dieses Nitrils lieferte sowohl mit H_2SO_4 als mit KOH eine *Isoheptensäure*, $C_7H_{12}O_2$, Sdp.$_{20}$ 121 bis 122°, Sdp.$_{749}$ 212°, deren Salze, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$ und $C_7H_{11}O_2Ag$, analysiert wurden und die mit der *Isobutylidenmethylessigsäure (α-Methyl-β-isopropylacrylsäure)*,

[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 947—986; Monatsh. Chem. 22, 21—58.

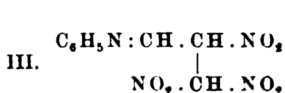
$(CH_3)_2.CH.CH:C(CH_3).COOH$, von Kietreiber identisch ist. Demnach ist das Nitril, $C_7H_{11}N$, als *Δαβ-Isoheptennitril*, $(CH_3)_2CH.CH:C(CH_3).CN$, und der ungesättigte Aldehyd, $C_7H_{12}O$, als *Isobutylidenmethylacetaldehyd (α-Methyl-β-isopropylacrolein)*, $(CH_3)_2CH.CH:C(CH_3).CHO$, anzusprechen. Bei der Oxydation des ungesättigten Aldehyds durch Luftsauerstoff entsteht übrigens dieselbe Isoheptensäure, welche wie schon Kietreiber gezeigt hat, durch vorsichtige Oxydation in *α-Methyl-β-isopropylglycerinsäure*, $(CH_3)_2CH.CHOH.COH(CH_3).COOH$, Smp. 111 bis 112°, übergeführt werden kann. Bei energischer Oxydation wird der ungesättigte Aldehyd zu Isobuttersäure und Essigsäure abgebaut. *Fro.*

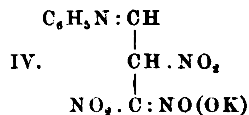
Joseph Torrey jr. und Otis Fisher Black. Über einige Derivate des α-Nitro-β-dinitropropionaldehyds [1]). — Vff. zeigen durch ihre Untersuchung, daß das von Hill und Sanger [2]) aus *Mucobromsäure* und NOOK erhaltene orangerote Salz, $K_2C_3HN_3O_7$, das *Dikaliumsalz des α-Nitro-β-dinitropropionaldehyds* darstellt. Dasselbe kann man reinigen durch Ausfällen aus seiner wäss. Lsg. mit A. So ist es beständig, desgleichen in alkalischer Lsg., während es in saurer Lsg. zers. wird. Es entspricht der Formel I. Wird die wäss. Lsg. dieses Salzes mit einer Lsg. von Anilinacetat oder Anilinchlorhydrat in Ggw. von CH_3COONa gemischt, so erhält man das *Anilinsalz des Trinitropropionaldehydanils*, $C_{15}H_{15}N_5O_6$ (Formel II).





Dasselbe wird von einem dunkelbraunen anhaftenden Öle durch Waschen mit Ä. befreit, bildet dann citronengelbe Kristalle, die sich bei 84 bis 86° zers., in Aceton l., nahezu unl. aber in W. und Ä. sind. Löst man dieses Anilinsalz in kalter KOH, so fällt A. aus der Lsg. eine rote kristallinische Substanz, die nach dem Trocknen orangegelb gefärbt ist. Dieselbe Verb., das *Dikaliumsalz des Trinitropropionaldehydanils*, $K_2C_9H_6N_4O_6 . 3H_2O$, erhält man, wenn man zu der Acetonlsg. des Trinitropropionaldehydanils alkoh. KOH gibt. Gereinigt wird das Salz durch Ausfällen mit A. aus wäss. Lsg. *Trinitropropionaldehydanil*, $C_9H_8N_4O_6$ (Formel III) erhält man aus dem Anilin- oder Kaliumsalz mit HCl. Löst man das Anilinsalz in KOH und fügt dann HCl hinzu, so ist das Rk.-Prod. mit Nitromalonaldehydanil verunreinigt. Reiner erhält man das Anil wenn man das Anilinsalz in K_2CO_3 löst, das frei gemachte Anilin durch Ä. ausschüttelt und das wäss. Filtrat mit HCl ansäuert.





Das Anil bildet hellgelbe Nadeln (aus Acetonlsg. mit Ligroin gefällt) die sich bei 90° zers. Löst man das Dikaliumsalz des Anils in mög-

[1]) Amer. Chem. J. 24, 452—465. — [2]) Ber. 15, 1906; vgl. JB. f. 1882 S. 842.

lichst wenig W., so fällt Essigsäure das *Monokaliumsalz des Trinitropropionaldehydanils*, $KC_9H_7N_4O_6$ (Form. IV), hellgelbe Kristalle, in W. weniger l. als das normale Salz. HCl macht das Anil frei, alkoh. KOH gibt das normale Salz. *Baryumsalz*, $BaC_9H_6N_4O_6 . 5H_2O$, entsteht aus Dikaliumsalz und $BaCl_2$ oder aus dem freien Anil und $Ba(OH)_2$. Kleine rote Platten, die $3H_2O$ über H_2SO_4 verlieren. *p-Toluidinsalz des Trinitropropionaldehyd-p-tolils*, $C_{17}H_{19}N_5O_6$, analog dem Anilinsalz bereitet, desgleichen das freie *Trinitropropionaldehyd-p-tolil*, $C_{10}H_{10}N_4O_6$. *Dikaliumsalz*, $K_2C_{10}H_8N_4O_6 . H_2O$, orangerote Kristalle, *Monokaliumsalz*, $KC_{10}H_9N_4O_6$, aus dem Dikaliumsalz mit CO_2 dargestellt, *Baryumsalz*, $BaC_{10}H_8N_4O_6 . 4H_2O$, rote Kristalle, die $3H_2O$ über H_2SO_4 abgeben, *Monokaliumsalz des Trinitropropionaldehydmethylimids*, $KC_4H_5N_4O_6$, erhält man am besten, wenn man das orangerote Salz in W. suspendiert und in Ggw. von wenig NH_3 etwas mehr als die berechnete Menge Methylaminchlorhydrat zugibt. Hellgelbe Verb., die beim Erhitzen explodiert. *Dikaliumsalz*, $K_2C_4H_4N_4O_6 . 3H_2O$, erhält man als hellgelben kristallinischen Niederschlag, wenn man die Lsg. des Monokaliumsalzes in KOH mit A. fällt. *Trinitropropionaldehydmethylimid*, $C_4H_6N_4O_6$, aus dem Monokaliumsalz mit HCl erhalten. Schneeweiße Kristalle, wenig l. in W., unl. in Aceton. Zur Reinigung fällt man die Acetonlsg. mit Ä. *Tr.*

Richard Plattensteiner. Über die Kondensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd [1]. — Die Kondensationsversuche wurden mit Pottaschelsg. und mit alkoh. KOH unternommen. Bei der Einw. von Pottasche ergab sich ein *Aldol*, $C_8H_{14}O_2$, welches sich bei der Dest. zers. und nur durch Schütteln mit $KHCO_3$ gereinigt werden konnte. Das *Oxim des Aldols*, $C_8H_{15}NO_2$, kristallisiert nicht. Die Reduktion des Aldols mit Natriumamalgam ergab ein Prod., $Sdp._{18-20}$ 85 bis 88°, welches der Formel $C_8H_{16}O_2$ entspricht, aber weder Crotonylalkohol noch das gesuchte Glycol ist. Das *Glycol*, $C_8H_{16}O_2$, $Sdp._{17}$ 126 bis 138°, entsteht aber bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam, sein Diacetat, $C_{17}H_{20}O_4$, sd. bei 127 bis 132°. Bei der Kondensation mit alkoh. KOH entsteht das *Glycol*, $C_8H_{16}O_2$, Sdp. 127 bis 134°, dessen Diacetat, $C_{12}H_{20}O_4$, $Sdp._{15}$ 129 bis 133°, 2 At. Brom addiert und das *Dibromid*, $C_{12}H_{20}O_4Br_2$, liefert. *Fro.*

Fritz Demmer. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacroleïn [2]. — Bei dieser Einw. entsteht auf dem Wasserbade kein Pyrazolinderivat, sondern *Methyläthylacrolazin*, $CH_3 . CH_2 . CH : C(CH_3) . CH : N . N : CH . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_3$, Smp. 55°, $Sdp._{20}$ 150°, welches durch HCl in seine Komponenten gespalten, durch Na und A. unter Abspaltung von NH_3 red. wird, 4 At. Br addiert und weder durch Maleïnsäure, noch durch HBr, noch durch Oxalsäure in eine ringförmige Verb. umgelagert werden konnte. *Fro.*

Herbert E. Burgess. Eine neue Farbreaktion für Citral und gewisse andere aromatische Verbindungen [3]. — Als Reagens benutzt Vf. eine auf 100 ccm aufgefüllte Lsg. von 10 g $HgSO_4$ in 25%iger

[1] Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 921—927; Monatsh. Chem. **22**, 14—20. — [2] Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 1002—1009; Monatsh. Chem. **22**, 69—76. — [3] Analyst **25**, 265—266.

H_2SO_4. 5 ccm von diesem Reagens werden dann mit 2 ccm der zu prüfenden Verb. kräftig geschüttelt. Man erhält hierbei mit *Citral* eine hellrote, mit *Citronellal* eine hellgelbe, mit *Limonen* eine fleischfarbene, mit *Linalylacetat* eine violette, mit *Linalol* eine dunkelviolette, mit *Eugenol* eine hellviolette, mit *Terpineol* eine fleischfarbene Färbung. *Cassiaöl* gibt einen gelben, *Zimtöl* einen braunen Niederschlag, *Nelkenöl* eine violette Färbung. *Tr.*

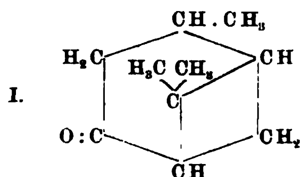
Ferd. Tiemann. Über die beiden raumisomeren Formen des Citrals [1]). Mitbearbeitet von M. Kerschbaum. — Nach Untersuchungen von Tiemann liefert *Citral*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$, stets zwei Semicarbazone, Smp. 164° und Smp. 171°. Diese Semicarbazone gehören zwei raumisomeren Formen des Citrals an. Aus dem Semicarbazon vom Smp. 164° ist schon früher das reine *Citral a* von Tiemann hergestellt worden, dagegen wurde aus dem Semicarbazon vom Smp. 171° bisher nur unreines *Citral b* erhalten. In der vorliegenden Untersuchung wird eine Methode zur Reindarstellung von *Citral b* beschrieben. — Citral *b* wird, wie die isomere Verb., durch $KMnO_4$ und CrO_3 in Aceton und Lävulinsäure und durch Pottasche in Methylheptenon und Acetaldehyd gespalten. Citral *b* liefert quantitativ das Semicarbazon, Smp. 171°, und ein Cyanessigsäurekondensationsprod., Smp. 95°. Beide Citrale liefern normale Bisulfitadditionsprodd. Beide gehen mit Natriumsulfit und Natriumbicarbonat quantitativ in die labilen Sulfonsäuren über. Aus diesen Sulfonsäuren werden aber die Citrale nicht wieder in reinem Zustande abgespalten, sondern gehen teilweise ineinander über. Ebenso findet ein Übergang der beiden Formen des Citrals ineinander bei der Spaltung der Semicarbazone mit Phtalsäureanhydrid statt. Das *Pseudojonon* aus Citral, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.COCH_3$, sollte in vier raumisomeren Formen auftreten, deren zwei durch die Raumisomerie des Citrals bedingt sind. Während nun Citral *a* ein *Pseudojonon* liefert, dessen *Semicarbazon* bei 142° schm., erhält man aus Citral *b* ein *Pseudojononsemicarbazon*, Smp. 143 bis 144°. Beide *Pseudojononsemicarbazone* sind nicht identisch, da ihr Gemenge bei 110 bis 115° schm. Die beiden, diesen Semicarbazonen entsprechenden Pseudojonone gehen übrigens ganz gleichmäßig in α- und β-Jonon über. — Citral *a* verbindet sich leichter mit Cyanessigsäure in Ggw. von NaOH als Citral *b*. Die Trennung kann ungefähr quantitativ dadurch bewirkt werden, daß das Gemenge der Citrale 3 Minuten mit Cyanessigsäure geschüttelt und dann ausgeäthert wird. In den Ä. geht das *Citral b*, $Sdp._{12}$ 102 bis 104°, $D.^{19}$ 0,888, während in der Lsg. *Citralidencyanessigsäure a*, Smp. 122°, bleibt. *Citral b* liefert *Citralidencyanessigsäure b*, $C_{13}H_{17}NO_2$, Smp. 94°, ein Oxim, $Sdp._{11}$ 136 bis 138°, eine Citrylidennaphtocinchoninsäure, Smp. etwa 200°, und ein *Rohpseudojonon*, $Sdp._{15}$ 146 bis 150°, $D.^{18}$ 0,898, dessen Semicarbazon, $C_{14}H_{23}N_3O$, bei 143 bis 144° schm. — Nach der oben erwähnten Methode wird festgestellt, daß Lemongrasöl 73 Proz. Citral *a*, 8 Proz. Citral *b* und 19 Proz. Terpene und Alkohole und Verbenaöl ein Citral, das aus 17 bis 20 Proz. Citral *b* und etwa 80 Proz. Citral *a* besteht, enthalten. *Fro.*

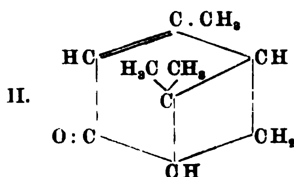
---

[1]) Ber. 33, 877—885.

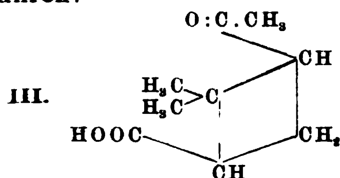
M. Kerschbaum. Berichtigung [1]). — Die Berichtigung bezieht sich auf ein irrtümliches Zitat in der Arbeit von Tiemann [2]). *Fro.*

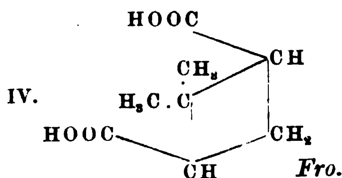
M. Kerschbaum. Über die aldehydischen Bestandteile des Verbenaöles und über Verbenon [3]). — Vf. untersucht zwei Verbenaöle verschiedener Herkunft, welche verschiedene Zus. zeigen. Das Verbenaöl von Chiris-Grasse gibt an Natriumsulfit und Bicarbonat 26 Proz. Citral ab und enthält 74 Proz. Terpene und Alkohole. Das Citral dieses Öles besteht aus *Citral a* und 17 bis 20 Proz. *Citral b.* Das Verbenaöl von Pillet und Denfert-Paris, aus spanischen Pflanzen liefert, nach derselben Methode behandelt, 86 Proz. Alkohole und Terpene und 14 Proz. Carbonylverbb. Diese Carbonylverbb. bestehen aus 13 Proz. Citrale *a* und *b*, welche durch successive Behandlung mit Cyanessigsäure entfernt werden, und 1 Proz. eines Ketons *Verbenon*. *Verbenon*, Sdp.$_{16}$ 103 bis 104, D.^{17} 0,974, entspricht nach Analyse und Molekularrefraktion entweder der Formel $C_{10}H_{16}O$ ohne Doppelbindung oder der Formel $C_{10}H_{14}O$ mit Doppelbindung, entfärbt $KMnO_4$ sofort, Brom in Eisessiglösung aber nicht. Das *Semicarbazon des Verbenons*, $C_{11}H_{17}N_3O$ oder $C_{11}H_{19}N_3O$, schm. bei 208 bis 209° und ist quantitativ spaltbar. Bei der Oxydation mit 2%iger Permanganatlsg. bei Eiskühlung liefert Verbenon neben Spuren von Aceton eine *Ketonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, Prismen aus W., Smp. 127 bis 128°, vielleicht identisch mit Wagners Pinonsäure, deren Semicarbazon, $C_{10}H_{17}N_3O_3$, bei 212° schm. Diese Ketonsäure wird durch Brom und NaOH in Bromoform und eine Säure, $C_8H_{12}O_4$, Smp. 173 bis 174°, gespalten, welche durchaus identisch mit Baeyers *Norpinsäure* ist. Demnach könnte Verbenon einer der Formeln I und II entsprechen.





Der Abbau würde dann über die Ketonsäure III zur Norpinsäure IV führen:





Fro.

Ph. Barbier. Über das Citral und seine isomeren Formen [4]). — Prioritätsreklamation gegenüber Tiemann und Kerschbaum. *Fro.*

Henry J. Horstmann Fenton. Abbau des Glycolaldehyds [5]). — Der Glycolaldehyd wird nach der Methode, die Wohl zum Abbau der

---

[1]) Ber. **33**, 1420. — [2]) Daselbst, S. 877; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **33**, 885—893. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 617—618. — [5]) Chem. Soc. J. **77**, 1294—1298.

Zuckerarten gegeben hat, abgebaut. Durch Vereinigung mit Hydroxylamin wird das Oxim dargestellt, aber nicht isoliert. Dieses wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die *Acetylverb. des Glycolsäurenitrils (Acetoxyacetonitril)*, $H_3C.COO.CH_2.CN$, Sdp.$_{38}$ 100 bis 120°, Sdp. 177 bis 179°, verwandelt. Das Nitril aber zerfällt durch Einw. von Silberoxyd unter Abspaltung von *Formaldehyd*, welcher mit verschiedenen Mitteln scharf nachgewiesen wird. *Fro.*

C. A. Lobry de Bruyn und H. C. Bijl. Über das Isodialdan (Tetraldan) von Wurtz [1]). — Nach den Angaben von Wurtz bildet sich neben dem Aldol das *Dialdan*, welchem Wurtz die folgende Formel zuschreibt: $H_3C.CHOH.CH_2.CH:CH.CH_2OH.CH_2.CH_3$, weil es zwei Hydroxyle, eine Carbonylgruppe und eine Äthylenbindung enthält. Durch Erhitzen auf 125° vermochte Wurtz Aldol in *Isodialdan*, Smp. 112°, zu verwandeln. Dieselbe Verb. erhalten Vff. durch Einw. von konz. HCN auf *Aldol* in guter Ausbeute, wollen sie aber *Tetraldan* nennen, da sie aus 2 Moll. Dialdan gebildet ist. Das Tetraldan zeigt weder Aldehydrkk., noch die Rkk. einer Doppelbindung, das Tetraldan enthält auch kein Hydroxyl mehr und reagiert auch nicht mit Phenylhydrazin, enthält also keine Carbonylgruppe. Reduktionsmittel sind fast ohne Einw. auf Tetraldan. Dagegen kann Tetraldan, ähnlich wie Bihexosen, durch Kochen mit verd. Säuren leicht invertiert werden und red. auch nach kurzem Kochen Fehlingsche Lsg. Die Inversion ist beendet im Moment der völligen Lsg. Vff. wollen diese Eigenschaften des Tetraldans mit der folgenden Formel erklären:



$H_3C.CH.CH_2.CH.O.CH.CH_2.CH.CH_3$



O O O O



$H_3C.CH.CH_2.CH.O.CH.CH_2.CH.CH_3$ *Fro.*

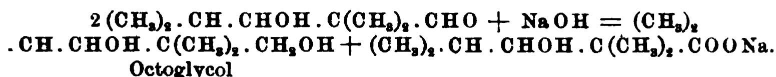
Jacob H. Halpern. Über das Acetaldol [2]). — Kondensationsversuche werden mit verschiedenen Mitteln an Acetaldehyd vorgenommen, und zwar mit positiven Resultaten mit K_2CO_3 und Na_2CO_3 fest und in Lsg., sowie mit Natriumacetat, mit negativem Resultat mit Kalkwasser, alkoh. KOH und Bleioxyd. *Acetaldol*, Sdp.$_{20-25}$ 78 bis 82°, polymerisiert sich leicht zu *Paraldol*, Smp. 82°, letzteres wird durch Dest. wieder in Acetaldol zurückverwandelt. Aluminiumamalgam red. sowohl Acetaldol als auch das dimol. Paraldol zu *Butylenglycol*, $C_4H_{10}O_2$, Sdp.$_{20}$ 114°, Sdp. 204 bis 206°, welches durch verd. H_2SO_4 bei 150° in zwei Verbb., Sdpp. 110 bis 114° und 208 bis 212°, verwandelt wird. Diese Verbb., sowie die Prodd. aus Aldol und Hydrazin sollen weiter studiert werden. *Fro.*

Adolf Franke. Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-methyl-2-oxy. Ein Analogon der Reaktion Cannizzaros in der Fettreihe [3]). — Die Rk. Cannizzaros, d. i. die Zerlegung eines aromatischen Aldehyds durch NaOH in A. und Säure, ist bisher nur in der Benzolreihe beobachtet worden. Vf. beobachtete dieselbe Rk.

---

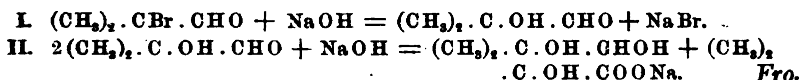
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 173—177. — [2]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 992—998; Monatsh. Chem **22**, 59—65. — [3]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 897; Monatsh. Chem. **21**, 1122—1132.

nun auch in der Fettreihe, und zwar beim *α-Bromisobutyraldehyd (Propanal-2-methyl-2-brom)* und beim *α-Oxyisobutyraldehyd (Propanal-2-methyl-2-oxy)*, das sind beides Aldehyde, deren α-Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr gebunden enthält. In der Tat zerfällt α-Oxyisobutyraldehyd durch NaOH in *as-Dimethyläthylenglycol (Propan-1,2-diol-2-methyl)* und *α-Oxyisobuttersäure (Propansäure-2-methyl-2-oxy)* nach der Gleichung: $2\,(CH_3)_2.C.OH.CHO + NaOH = (H_3C)_2.COH.CH_2OH + (CH_3)_2.C.OH.COONa$. Durch diese Beobachtung wird auch erklärt, warum bei der Einw. von alkoh. KOH auf Isobutyraldehyd *Octoglycol*, $C_8H_{18}O_2$, entsteht, wie das Fossek zuerst beobachtet hat. Das erste Prod. dieser Einw. ist nämlich *Isobutyraldol*, ein Aldehyd, dessen Kohlenstoff auch kein H mehr gebunden enthält. Dieses Aldol zerfällt durch Alkali in *Octoglycol* und das Natriumsalz einer *Oxysäure*, $C_8H_{16}O_3$, welche allerdings zum größten Teil weiter zerfällt:



$$2\,(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO + NaOH = \underset{\text{Octoglycol}}{(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH} + (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.COONa.$$

Das Salz der Oxysäure wird durch Alkali in *Isobuttersäure* und Isobutyraldehyd zerlegt. Da letzterer wieder aufs neue in dieselbe Rk. eintreten kann, so läßt sich berechnen, wie groß endlich die Ausbeute an Octoglycol und Isobuttersäure sein muß. Die tatsächliche Ausbeute steht mit dieser Rechnung in bester Übereinstimmung. — *α-Oxyisobutyraldehyd*, Sdp. 135°, erhält man am besten, wenn man nur kleine Mengen (10 g) Bromisobutyraldehyd mit W. kocht. Der Oxyaldehyd zers. sich durch NaOH in *as-Dimethylglycol*, $C_4H_{10}O_2$ (*α-Oxyisobutyralkohol*), Sdp. 177°, und *α-Oxyisobuttersäure*, $C_4H_8O_3$, Smp. 80°, Sdp. 210 bis 213°. Wird *α*-Bromisobutyraldehyd mit 1 Mol. NaOH versetzt, so entsteht eine Lsg. des Oxyaldehyds, welche mit noch 1 Mol. NaOH in der oben erwähnten Weise reagiert und Dimethylenglycol und Oxyisobuttersäure liefert:



I. $(CH_3)_2.CBr.CHO + NaOH = (CH_3)_2.C.OH.CHO + NaBr.$

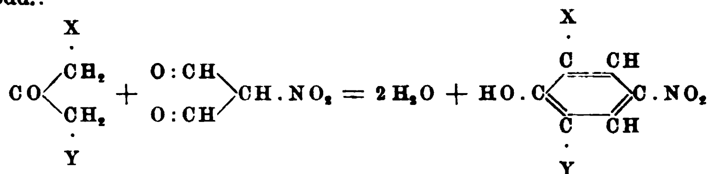
II. $2\,(CH_3)_2.C.OH.CHO + NaOH = (CH_3)_2.C.OH.CHOH + (CH_3)_2.C.OH.COONa.$ *Fro.*

Leo Wessely. Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd. *(Ein Analogon zur Cannizzaroschen Rk. in der aliphatischen Reihe* [1]). — Das *Aldol*, $(H_3C)_2C(CHO).CH_2OH$, welches Vf. früher aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd erhalten hat, enthält die Aldehydgruppe an einem C-Atom, das mit keinem H-Atom verbunden ist. Solche Aldehyde verhalten sich ähnlich wie Benzaldehyd gegen Alkalien. So zerfällt auch dieses Aldol sowohl durch wäss. wie alkoh. KOH nach der Gleichung: $2\,(H_3C)_2C(CHO).CH_2OH + KOH = (H_3C)_2C(CH_2OH)_2 + (CH_3)_2C(CH_2OH)COOK$ in *Pentaglycol*, Smp. 127°, $Sdp._{750}$ 205 bis 206,5°, und die *Oxysäure*, Smp. 125°. *Fro.*

Henry B. Hill. Über Nitromalonaldehyd (Zweite Mitteilung). — Charles A. Soch und George Oenslager. Über die Kondensation von Nitromalonaldehyd mit gewissen Ketonen und Ketonsäuren [2]). — Nitromalonaldehyd kondensiert sich mit Aceton nach Hill zu p-Nitro-

[1]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 999—1001; Monatsh. Chem. **22**, 66—68. — [2]) Amer. Chem. J. **24**, 1—15.

phenol, ebenso mit anderen Ketonen und Ketonsäuren zu analogen Prodd.:



Die Kondensation vollzieht sich in wäss. Lsg., gelegentlich in alkoh. Lsg., in Ggw. von 1 oder 2 Moll. NaOH in der Kälte. — Aus Methyläthylketon und *Nitromalonaldehyd* entsteht so (α) *m-Nitro-o-kresol*, $C_7H_7NO_3$, Smp. 94 bis 95°, identisch mit der von Neville und Winther hergestellten Verb., reduzierbar zu (α) *m-Amido-o-kresol*, Smp. 172 bis 173°, bereits von Nölting und Cohn dargestellt, welches zu einem *Toluchinon*, Smp. 67 bis 68°, oxydiert werden kann. Aus Dibenzylketon und Nitromalonaldehyd entsteht *2,6-Diphenyl-4-nitrophenol*, $C_{18}H_{13}NO_3$, Smp. 135 bis 136°, dessen Kalisalz, $C_{18}H_{12}NO_3K$, mit 1 Mol. W. kristallisiert und mit Jodmethyl in *2.6-Diphenyl-4-nitroanisol*, $C_{19}H_{15}NO_3$, Smp. 151 bis 153°, übergeführt werden kann. Die folgenden, aus dem Diphenylnitrophenol dargestellten Verbb. dürften trotz geringer Unterschiede in den Smpp. identisch sein mit den von Borsche beschriebenen Prodd.: *2,6-Diphenyl-4-amidophenol*, $C_{18}H_{15}NO$, Prismen aus Bzl., Smp. 149 bis 150°, *α-Diphenylbenzochinon*, $C_{18}H_{12}O_2$, orangerote Nadeln, Smp. 135 bis 136°, und *α-Diphenylhydrochinon*, $C_{18}H_{14}O_2$, Prismen, Smp. 179 bis 180°. Acetessigester liefert mit dem Nitromalonaldehyd in Ggw. von 2 NaOH (α)-*m-Nitrosalicylsäure*, $C_7H_5NO_5$, Smp. 228 bis 229°, bereits von Hübner beschrieben, deren Silbersalz, $C_7H_4NO_5Ag$, analysiert wurde. Lävulinsäure wird mit Nitromalonaldehyd zu *5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure*, $C_8H_7NO_5$, kondensiert. Diese Säure schm. bei raschem Erhitzen bei 160 bis 162°, sonst bei 148 bis 149°, sie verwandelt sich schon bei dieser Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 180 bis 185° in das *Lacton der 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure*, $C_8H_5NO_4$, Smp. 187 bis 188°. Der entsprechende *5-Nitro-2-oxyphenylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}NO_5$, schm. bei 154 bis 155°. Acetondicarbonsäure wird leicht mit Nitromalonaldehyd zu *2,6-Dicarboxy-4-nitrophenol*, $C_8H_5NO_7 . H_2O$, kondensiert, welches wasserfrei bei 213 bis 214° schm., das Silbersalz, $C_8H_3NO_7Ag_2$, liefert und von rauchender HNO_3 in Pikrinsäure übergeführt wird. *Fro.*

A. Wohl und C. Neuberg. Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds [1]. — Sowohl der r-Glycerinaldehyd, welchen Wohl durch Oxydation des Acroleïnacetats erhalten hat, als auch der kristallisierte Glycoaldehyd von Fenton und Jackson, als auch endlich das Dioxyaceton von Bertrand sind im festen Zustande dimolekular. In wäss. Lsg. geht der bimolekulare Glycerinaldehyd langsam, in der Wärme rasch in die monomolekulare Form über. Das Zusammentreten zu Doppelmolekülen scheint eine Eigenschaft der niederen Zucker, da etwas Ähnliches bei den höheren Zuckern von der Tetrose aufwärts nie beobachtet wurde.

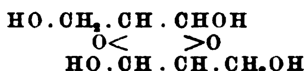
---

[1]) Ber. 33, 3095—3110.

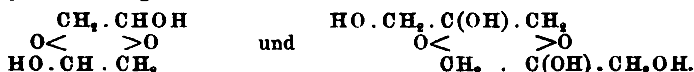
Auch in anderen Punkten unterscheidet sich der Glycerinaldehyd von den höheren Zuckern und nähert sich in den Eigenschaften den Aldehyden. Während die höheren Zucker mit A. und HCl Glucoside geben, bildet der Glycerinaldehyd ein Acetal. Die Glucosidbildung kommt wahrscheinlich durch Halbacetalbildung und Abspaltung von W. aus Hydroxylen in γ-Stellung zustande, z. B.: R.CH.CHOH.CHOH.CHOH.



Da eine solche γ-Stellung im Glycerinaldehyd fehlt, so ist das abweichende Verhalten verständlich. Eine solche Halbacetalbildung kann aber im Glycerinaldehyd innerhalb zweier Moleküle stattfinden und zur Bildung des dimolekularen Prod. führen, dem dann die folgende Formel zukäme:



Analog müßten die dimolekularen Prodd. des Glycolaldehyds und des Dioxyacetons folgendermaßen formuliert werden:



Gegenüber fuchsinschwefliger Säure und gegenüber Phloroglucin verhält sich der Glycerinaldehyd abweichend von den Zuckern wie Form- oder Acetaldehyd. Bei Ggw. eines Kondensationsmittels (HCl, H_2SO_4 oder $ZnCl_2$) entsteht bei 60 bis 80° sofort quantitativ ein Kondensationsprod. aus 1 Mol. Glycerinaldehyd und 2 Moll. Phloroglucin: $C_3H_6O_3 + 2\,C_6H_6O_3 = H_2O + C_{15}H_{16}O_8$. Diese Rk. tritt so scharf und in so großer Verdünnung ein, daß sie zum quantitativen Nachweis des Glycerinaldehyds benutzt werden kann. — Durch Br wird der Glycerinaldehyd zur zugehörigen Säure oxydiert, mit Hydrazinen bildet er Hydrazone und Osazone. Das Oxim des Glycerinaldehyds, welches nicht fest erhalten wurde, verliert beim Erwärmen mit Alkali Blausäure, so daß hier leicht ein Abbau zu Glycolaldehyd bewirkt werden kann. Die Phloroglucinrk. wird benutzt, um Glycerinaldehyd unter den Oxydationsprodd. des Glycerins nachzuweisen und die Acrosebildung aus reinem Glycerinaldehyd zu verfolgen. In dem mit Brom oxydierten Bleiglycerat ließen sich allerdings geringe Mengen von Glycerinaldehyd nachweisen. Rohglycerose, die mit Br und Na_2CO_3 gewonnen wurde, enthält dagegen nur Dioxyaceton und keinen Aldehyd. Da diese Rohglycerose gerade zur Darst. von α-Acrose gedient hat, so folgt daraus, daß letztere auch aus Dioxyaceton entstehen kann. Das Dioxyaceton geht bei der Behandlung mit Alkalien jedenfalls zuerst in Glycerinaldehyd über; dieser ist allerdings in der Lsg. nicht nachzuweisen, weil er sich jedenfalls sofort in α-Acrose verwandelt. Immerhin kommt man sowohl vom Glycerinaldehyd als auch von der aldehydfreien Rohglycerose zu den gleichen β-Acrosazonen. — Durch Oxydation von Acroleïnacetat mit Permanganat wird Glycerinaldehydacetal erhalten, welches durch $^1/_{10}$n-H_2SO_4 bei zweitägiger Berührung gespalten wird. Wird H_2SO_4 durch Baryt, letzterer durch CO_2 entfernt, das Filtrat in vacuo eingeengt und über H_2SO_4 getrocknet, so erhält man *Glycerinaldehyd*, $HOCH_2.CHOH.CHO$, Nadeln oder Prismen aus Methylalkohol, Smp. 138°; welcher folgende Derivate liefert: *Glycerin-*

aldehydmethylphenylhydrazon, $HO.CH_2.CHOH.CH:N.N(CH_3)C_6H_5$, Smp. 120°, *Glycerinaldehyddiphenylhydrazon*, $HO.CH_2.CHOH.CH:N.N(C_6H_5)_2$, Smp. 133°, *Glycerinaldehydbromphenylosazon*, $C_{15}H_{14}N_4Br_2O$. Smp. 168°. Durch Brom und W. wird der Aldehyd zu *r-Glycerinsäure*, $HO.CH_2.CHOH.COOH$, oxydiert, deren Cu-Salz, $C_6H_{10}O_8Cu$, analysiert wurde. Das *Chlorhydrin des Glycerinaldehyds (Oxychlorpropionaldehyd)*, $HO.CH_2.CHCl.CHO$, erhält man aus dem Anlagerungsprod. von unterchloriger Säure an Acroleïnacetal, $HO.CH_2.CHCl.CH(OC_2H_5)_2$, durch Erwärmen mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4. Der Oxychlorpropionaldehyd, Sdp.$_{30}$ 118°, liefert das *p-Bromphenylhydrazon des Oxychlorpropionaldehyds*, $C_9H_{10}ON_2ClBr$, Smp. 61°. Durch alkoh. HCl wird der Glycerinaldehyd in *Glycerinaldehyddiacetal*, $C_7H_{16}O_4$, Sdp.$_{27}$ 136°, übergeführt. Mit Phloroglucin vereinigt sich der Aldehyd in Ggw. von H_2SO_4 zu *Glycerinaldehyd-Phloroglucin*, $C_{15}H_{16}O_8$, farbloses Kristallpulver, das sich bei 200° orange färbt und bei 280° noch nicht schm. Das *Glycerinaldehydoxim*, $HOCH_2.CH.OH.CH:NOH$, dicke Fl., liefert eine Bleiverb., $C_3H_7NO_6Pb$, und wird mit Alkali in CNH und *Glycolaldehyd* gespalten. Glycolaldehyd wurde isoliert als *Phenylosazon des Glycolaldehyds*, $C_{14}H_{14}N_4$, Smp. 179°, *Diphenylosazon des Glycolaldehyds*, $C_{26}H_{22}N_4$, Smp. 207°, und am besten als *Glycolaldehyd-p-nitrophenylosazon*, $C_{14}H_{17}O_4N_6$, Smp. 311°. Die Kondensation des Glycerinaldehyds mit Alkali liefert *Acrose* in 9 bis 10 Tagen, deren Osazone isoliert wurden. *Phenyl-β-acrosazon*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$, schm. bei 158°, *p-Bromphenyl-β-acrosazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$, schm. bei 180 bis 181°. *Fro.*

A. Wohl und W. Emmerich. Über den Halbaldehyd der Malonsäure [1]). — v. Pechmann und Wislicenus haben auf verschiedenen Wegen vergeblich versucht, diesen Aldehyd zu erhalten. Vf. erhalten den Halbaldehyd auf folgendem Wege. Nach Wohl vereinigen sich Acroleïn und alkoh. HCl zu *β-Chlorpropionacetal*, $Cl.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.$_{20}$ 74°. Bei dieser Synthese verwendet man zur Bindung der überschüssigen HCl besser $CaCO_3$ als $NaHCO_3$. Chlorpropionacetal ist, wenn säurefrei, gut haltbar. Verseift man Chlorpropionacetal mit $^1/_3$ n-KOH bei 115° im Ölbade mit Schüttelvorrichtung, so verwandelt es sich in *β-Oxypropionacetal*, $HO.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.$_{20}$ 98°, Sdp.$_{36}$ 118°, welches durch Permanganat zu *β-Diäthoxypropionsäure*, $HOOC.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, oxydiert wird. *β-Diäthoxypropionsäuremethylester*, $C_8H_{16}O_4$, zeigt Sdp. 193°. Wird die β-Diäthoxypropionsäure mit 6 fach normaler H_2SO_4 auf 50° erwärmt, so wird sie zu *Aldehydopropionsäure (β-Oxopropionsäure)*, $HOOC.CH_2.CH:O$, l. in Ä., verseift, steigt die Temperatur aber über 50°, so zerfällt die Oxopropionsäure in Aldehyd und CO_2 nach der Gleichung: $O:CH.CH_2.COOH = O:CH.CH_3 + CO_2$. *Fro.*

— —

Ketone.

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone [2]). — Das wirksame Prinzip des Caro-

[1]) Ber. 33, 2760—2764. — [2]) Daselbst, S. 124—126.

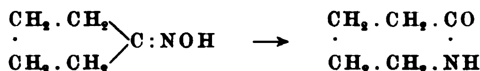
schen Reagens ist eine Verb. von H_2O_2 mit H_2SO_4. Man bekommt diese Carosche Säure durch Vereinigung von H_2O_2 in wäss. Lsg. mit konz. H_2SO_4 bei Eiskühlung. Diese Säure verwandelt Aceton sofort in *Acetonsuperoxyd*, Smp. 132 bis 133°, so daß man die Rk. zum Nachweis von *Aceton* verwenden kann. *Tetrahydrocarvon* wird durch die Carosche Säure in das zugehörige Lacton verwandelt. Bei der Einw. auf *Diäthylketon* (und Dipropylketon) liefert die Carosche Säure zuerst Ketonsuperoxyde, z. B. *Diäthylketonsuperoxyd*, welche Jod aus KJ in Freiheit setzen. Die Ketonsuperoxyde polymerisieren sich jedoch alsbald, das Prod. aus *Diäthylketonsuperoxyd*, $C_5H_{10}O_2$, zeigt $Sdp._{8,5}$ 82 bis 98°, setzt Jod nicht mehr in Freiheit, wird aber durch konz. H_2SO_4 wieder depolymerisiert. *Fro.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone[1]). — Benzoylsuperoxyd in äth. Lsg. setzt sich mit Natriumalkoholat sofort in Benzoësäureäthylester und ein Natriumsalz um: $C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.COO.ONa + C_6H_5COOC_2H_5$. Aus dem Natriumsalz wird durch CO_2 das *Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd* in Freiheit gesetzt, welches aus KJ sofort Jod in Freiheit setzt und mit Anilinwasser kristallisierendes Nitrosobenzol liefert, also sich wie das Carosche Reagens verhält. Demnach dürfte dem Caroschen Reagens die Formel $O_2 \vdots S{<}^{O.OH}_{OK}$ zukommen. — Das *Acetonsuperoxyd*, Smp. 132 bis 133°, welches Vff. aus Aceton und Caroschem Reagens erhalten haben, ist *dimolekular* und dürfte der Formel $(H_3C)_2.C{<}^{O.O}_{O.O}{>}C(CH_3)_2$ entsprechen. Ein anderes *Acetonsuperoxyd*, Smp. 97°, von Wolffenstein, welches Vff. mit 50%igem Wasserstoffsuperoxyd und konz. HCl erhalten haben, ist *trimolekular*. — Aus Chloraceton entsteht ein *gechlortes polymeres Acetonsuperoxyd*, Smp. 104 bis 105°. — Aus *Menthon* erhält man durch Carosches Reagens am besten in Eisessig das kristallisierte Lacton, welches durch A. und H_2SO_4 in *2,6-Dimethyloctan-3-ol-8-säureäthylester*, $C_{12}H_{24}O_3$, $Sdp._{15}$ 152 bis 155°, übergeht. Denselben Äthylester erhält man aus Menthon direkt durch Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat in Ggw. von A. und kann ihn zu *2,6-Dimethyloctan-3-ol-8-säure*, Smp. 66,5°, verseifen. — *Methylcyklohexanon* liefert mit Caroschem Reagens in Eisessig im wesentlichen ein einfaches *Superoxyd*, mit Caroschem Reagens Schwefelsäuremonohydrat, in A. dagegen *Methylhexanolsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3$, $Sdp._{15}$ 141 bis 142,5°, welcher zu *Methylhexanolsäure*, deren Salz, $C_7H_{13}O_3Ag$, analysiert wurde, verseift werden kann. — *Suberon* liefert mit Kaliumpersulfat in Eisessig in schlechter Ausbeute das Lacton der unten beschriebenen ζ-Oxysäure. Gibt man dagegen Suberon zu einem gekühlten Gemisch von Kaliumpersulfat, Schwefelsäuremonohydrat und A., so entstehen *polymeres Suberonperoxyd*, $C_7H_{12}O_2$, rhombische Blättchen aus Ä., Smp. 99 bis 100°, und der *Äthylester der ζ-Oxyönanthylsäure*, $C_9H_{18}O_3$, $Sdp._{15}$ 146 bis 155°, welcher zu *ζ-Oxyönanthylsäure* (*Heptan-7-ol-1-säure*) verseift werden kann. Das Ag-Salz der Oxysäure, $C_7H_{13}AgO_3$, wurde analysiert; mit

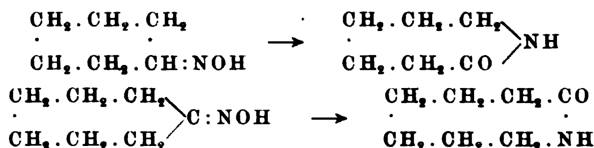
[1]) Ber. 33, 858—864.

HJ liefert die Oxysäure *7-Jodheptan-1-säure*, $C_7H_{13}JO_2$, Smp. 49 bis 51°. Die analog bereitete *ζ-Bromönanthylsäure* schm. bei 30 bis 31°. *Fro.*

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (48. Abhandlung.) Über Ringsprengung cyklischer Ketone[1]). — Oxime penta-, hexa- und heptacyklischer Ketone lassen sich, wie aus früher gemachten Beobachtungen hervorgeht, durch P_2O_5 zu aliphatischen Nitrilen aufspalten. Den Verlauf dieser Rk. hat Vf. für die gesättigten cyklischen Ketone nunmehr aufgeklärt, da es gelang, die Zwischenstufen dieser Rk. aufzufinden. Die Isomerisierung der betreffenden Ketoxime erfolgt nämlich im Sinne der Beckmannschen Rk. derart, daß sich der N zwischen 2 C-Atome des Ringes als NH-Gruppe einschiebt. Hierbei entsteht demnach ein heterocyklischer Ring, nämlich ein Lactam. Der Lactamring aber läßt sich, im Gegensatz zu früher geäußerten Ansichten, in den meisten Fällen durch verd. Säuren schon aufspalten. Wesentlich für das Gelingen des Nachweises war, daß statt PCl_5 als umlagerndes Agens konz. H_2SO_4, mit Eisessig oder wenig W. verd. verwendet wurde; hierdurch wurden Nebenrkk. vermieden. Daß die Pentanonoxime bei der Isomerisierung in sechsgliedrige heterocyklische Ringe übergehen würden, war vorauszusehen; in der Tat sind die Umlagerungsprodd. identisch mit den *α-Piperidonen*:



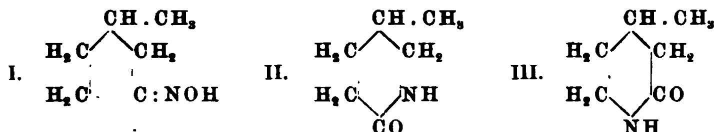
Dieser Umstand erklärt auch ihren leichten Übergang in Pyridinderivate. Weniger vorauszusehen war es, ob die Cyklohexanonoxime in siebengliedrige und die Cycloheptanonoxime in achtgliedrige Ringe übergehen würden:



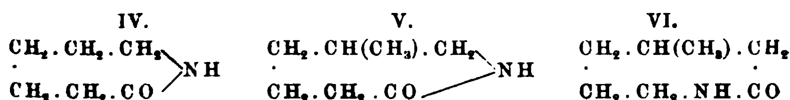
In der Tat ist dies aber der Fall, wie sich aus der Aufspaltung der Ringe ergibt, durch welche man zu *δ-, ε-* und *ζ-Amidosäuren* gelangt. Die Zers. der Chlorhydrate dieser Säuren mit Nitrit ist geeignet, besonderes Interesse zu erregen, da bei derselben neben den zu erwartenden Oxysäuren stets mehr oder weniger große Mengen ungesättigter Säuren entstehen, deren Äthylenbindung fern vom Carboxyl steht. Hierdurch ist eine Methode gegeben, solche Säuren, die bisher nicht bekannt waren, darzustellen; so gelangt man, ausgehend vom Suberon, verhältnismäßig glatt zu einer ε-ζ-ungesättigten Säure. Es scheint demnach, als ob nicht nur β-Oxysäuren, sondern auch Oxysäuren mit großer Fernstellung des Hydroxyls vom Carboxyl leicht unter Abspaltung von W. in ungesättigte Säuren übergehen. Während die Lactame verschiedener Ringsysteme durch verd. Säuren leicht zu Amidosäuren aufgespalten werden, gehen sie durch stark W. entziehende Mittel leicht in die Nitrile ungesättigter Säuren über. Neben den Lactamen, welche

[1]) Ann. Chem. 312, 171—210.

im reinen Zustande geruchlos sind, entstehen übrigens bei der Isomerisierung außer Amidosäuren auch noch narkotisch riechende, leicht flüchtige Basen in kleinen Mengen, deren Untersuchung noch aussteht. — Pentanonoxim aus 10 g Pentanon wird in 100 ccm konz. H_2SO_4 und 20 ccm W. gelöst und mit kleiner Flamme bis zum Aufwallen erhitzt. Nun wird mit wenig W. verd., mit konz. NaOH schwach alkalisch gemacht und mit Chlf. ausgeschüttelt. So entsteht *Pentanonisoxim*, identisch mit dem *α-Piperidon* von Gabriel, Sdp.$_{14}$ 137°, Sdp. 258 bis 262°, welches mit 20%iger HCl bei 150° zu *δ-Amidovaleriansäure*, Smp. 157 bis 158°, gespalten wird. Die *Benzoylverb. der Amidovaleriansäure* schm. bei 106 bis 107° (nach Schotten, Gabriel bei 94°). Durch Erhitzen mit P_2O_5 wird das Piperidon zum Teil in Pyridin verwandelt. Amidovaleriansäurechlorhydrat liefert mit Nitrit kleine Mengen von *Allylessigsäure.* Wird das schwerer l., bei 86° schm. Oxim des *Cyklo-β-methylpentanons* (I) wie oben umgelagert, so entsteht *Methyl-α-piperidon* (II oder III), $C_6H_{11}NO$, Smp. 87°, Sdp.$_{15}$ 147 bis 148°, $\alpha[_D] = +75{,}154°$, dessen Chlorhydrat, $C_6H_{11}NO.HCl$, Smp. 148 bis 149°, zur *Amidocapronsäure*, $C_6H_{13}NO_2 = H_2N.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$, oder $H_2N.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$, Smp. 133 bis 135°, aufgespalten wird.

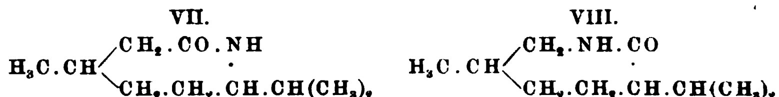


Cyklohexanonoxim, Smp. 88°, wird ebenso in *Cyklohexanonisoxim*, $C_6H_{11}NO$, Smp. 68 bis 70°, Sdp.$_{12}$ 139°, dessen Chloraurat, $(C_6H_{11}NO)_2$ $HClAuCl_3$, bei 73 bis 75° schm., umgelagert. Das Cyklohexanonisoxim ist identisch mit dem *Lactam der ε-Amidonormalcapronsäure* (IV) von Gabriel und liefert bei der Spaltung mit HCl die gleichfalls von Gabriel auf anderem Wege gewonnene *ε-Amidonormalcapronsäure (ε-Leucin)*, $C_6H_{13}NO_2$, Smp. 201 bis 202°. Durch Behandlung des Chlorhydrats dieser Amidosäure mit Nitrit erhält man neben anderen Prodd. *δ-ε-Hexensäure*, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, Sdp. 208 bis 210°, D.^{23} = 0,962, deren Ag-Salz, $C_6H_9O_2Ag$, analysiert wurde und die bei der Oxydation ein Gemenge von Säuren, wahrscheinlich Glutarsäure neben Bernsteinsäure, liefert. Bei der Umlagerung von Cyklo-β-methylhexanonoxim durch H_2SO_4 und wenig W. entstehen 2 Verbb., nämlich *α-Cyklomethylhexanonisoxim*, Smp. 105 bis 106°, D. 1,014, $[\alpha]_D = -36{,}12°$, wl. in A. und P.Ä., und *β-Cyklomethylhexanonisoxim*, Smp. 68 bis 69°, D. 1,0015, $\alpha[_D] = -22{,}206°$, ll. in Ä. und P.Ä., welchen wohl die Formeln V und VI zukommen dürften.

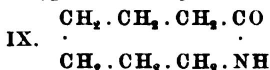


Mit Ottemann hat Vf. diese beiden Isoxime gespalten und so 2 Amidosäuren erhalten. Die *Amidosäure aus α-Isoxim*, $C_7H_{15}NO_2$, schm. bei 187 bis 188°, die *Amidosäure aus β-Isoxim*, $C_7H_{15}NO_2$, bei 145 bis 147°.

Aus der letzteren Säure wurde eine ungesättigte Säure, Sdp. 220 bis 225°, erhalten, deren Ag-Salz, $C_7H_{11}O_2Ag$, analysiert wurde. Dem *Iso-l-menthonoxim*, $C_{10}H_{10}NO$, Smp. 119 bis 120°, Sdp. 295°, muß die Formel VII und nicht die Formel VIII zukommen.



Dies kann aus folgenden Umsetzungen geschlossen werden: Das Isomenthonoxim liefert die *Amidodecylsäure*, $C_{10}H_{21}NO_2$, Smp. 194 bis 195°, deren *Benzoylverb.*, $C_6H_5.CO.NH.C_9H_{18}.CO_2H$, bei 127 bis 128° schm. und deren *Äthylester*, $H_2N.C_9H_{18}.CO_2C_2H_5$, den Sdp.$_{12}$ 136 bis 137° zeigte. Dieser Amidosäure aber dürfte die Formel $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ und nicht $H_2N.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$ zukommen, denn sie liefert mit Nitrit dieselbe *Decylensäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp. 257 bis 259°, D. 0,92, deren Amid bei 104 bis 105° schm., welche bereits aus Menthonitril gewonnen wurde und als *Menthonensäure* bezeichnet ist. Diese Decylensäure aber sollte der Formel $(H_3C)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ entsprechen, da sie bei der Oxydation β-Methyladipinsäure geliefert hat. — *Tetrahydrocarvoxim* wird analog in das *β-Isoxim des Tetrahydrocarvons*, Smp. 104°, umgewandelt, welches ebenso zu einer *Amidodecylsäure*, $C_{10}H_{21}O_2N$, Smp. 201 bis 202°, gespalten und über diese in eine *Decylensäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp. 256 bis 260°, D.^{20} 0,936, Ag-Salz, $C_{10}H_{17}O_2Ag$, verwandelt werden kann. Welche von je zwei isomeren Formeln diesen Verbb. zukommt, sollen spätere Versuche lehren. — *Suberonoxim* liefert, analog umgelagert, *Suberonisoxim*, $C_7H_{13}ON$ (IX), dessen Goldsalz, $(C_7H_{13}NO)_2HCl.AuCl_3$, bei 95 bis 96,5° schm.



Die Spaltung dieses Isoxims ergibt *ζ-Amido-n-heptylsäure (Amidoönanthylsäure)*, $C_7H_{17}NO_2$, Smp. 186 bis 187°, welche über ihr Chlorhydrat mit Nitrit zers. *ε-ζ-Heptylensäure*, $CH_2:CH.(CH_2)_4.CO_2H$ Sdp. 225 bis 227°, D.^{17} 0,952, Ag-Salz, $C_7H_{11}O_2Ag$, liefert. Daß ε-ζ-Heptylensäure vorliegt, ergibt die Bildung von n-Adipinsäure bei der Oxydation. Die Oxydation der ζ-Amidosäure ergibt nicht ganz reine Pimelinsäure, ein Resultat, das als Stütze der Formeln dieser Verbb. dient. *Fro.*

Julius Schmidt. Über die elektrolytische Oxydation von Ketoximen, eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen [1]. — Vf., welcher Ketoxime, $(R)_2C:NOH$, durch Kohlenstoffverkettung in Nitrosoverbb., $(R)_2.C(NO).C(NO)(R)_2$, überführen wollte, versuchte zu diesem Zwecke auch die elektrolytische Oxydation der Ketoxime. Als dieselben in verd. H_2SO_4-Lsg. elektrolysiert wurden, entstanden Pseudonitrole neben anderen Nitrosoverbb., deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Als Anode diente ein Pt-Blech, als Kathode ein Pt-Draht. Die Temperatur des Anodenraumes darf 10° nicht übersteigen

[1]) Ber. 33, 871—877.

Der Strom kam mit 0,5 bis 0,8 Amp. und 3,5 bis 4 Volt 24 Stdn. zur Wirkung. *Acetoxim* gab unter den genannten Bedingungen bei der Elektrolyse *Propylpseudonitrol*, $(CH_3)_2C(NO)(NO_2)$, vom Smp. 76 bis 77°, das in festem Zustande bimol. ist. Neben diesem Pseudonitrol entsteht eine *ölige Nitrosoverb.*, $C_3H_6N_2O_4$, die sehr leicht zersetzlicher Natur ist. Zu ihrer Isolierung schüttelt man das aus Oxim erhaltene Öl in Ä.-Lsg. mit KOH, übersättigt die alkalische Lsg. unter guter Kühlung mit verd. H_2SO_4 und erhält beim vorsichtigen Verdunsten der gut getrockneten Ä.-Lsg. die Verb. als blaues Öl, das mit Ä.-Dämpfen flüchtig ist. *Tr.*

Hans Hofer. Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen [1]). — Vf. hat die Kaliumsalze der Brenztraubensäure und Lävulinsäure für sich und mit Kaliumsalzen von Fettsäuren gemischt der Elektrolyse unterworfen. Als *brenztraubensaures Kalium* (im Anodenraum) und K_2CO_3-Lsg. im Kathodenraum mit einem Strom von 1,5 Amp. und 17 Volt elektrolysiert wurden, entstand *Diacetyl* in ziemlich geringer Menge, das Hauptprod. war Essigsäure. Die am positiven Pole auftretenden Gase bestanden in der Hauptsache aus CO_2. Die Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium lieferte außer etwas Diacetyl das *Aceton*. Außerdem entstehen noch Essigsäuremethylester, C_2H_6 und CO_2. Ein Gemisch von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium gibt neben etwas Diacetyl das *Methylpropylketon* (Sdp. 99 bis 101°), ferner entstanden Ester der Buttersäure, sowie Hexan und Dekan, von denen das Dekan von Capronsäure, die der Buttersäure beigemengt war, stammte. Die Elektrolyse des *lävulinsauren Kaliums* ergab neben CO_2, CO und CH_3COOH das *2,7-Octandion*, $C_8H_{14}O_2$ (Smp. 43 bis 44°). Bei Anwendung eines Gemisches von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium erhält man Methylpropylketon und 2,6-Octandion, während ein Gemisch von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium außer 2,7-Octandion das *Acetylaceton* liefert. Neben anderen Prodd. bildet sich *1,5-Hexandion* in geringer Menge, wenn man ein Gemisch von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium elektrolysiert. *Tr.*

G. Ponzio. Acetyldioxime der α-Diketone [2]). — Die meisten Dioxime der α-Diketone schm. gegen 170°. Um zur Identifizierung solcher Stoffe einen weiten Umweg zu vermeiden, stellt Vf. die Diacetylverbb. dar, welche scharfe, gut unterschiedene Smpp. haben. Die Diacetylverbb. entstehen aus den Dioximen durch kurzes Erwärmen mit einem geringen Überschuß an Essigsäureanhydrid. So werden erhalten: *Diacetylderivat des Dioxims vom Diacetyl*, $C_8H_{12}N_2O_4$, Smp. 112°, *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylpropionyl*, $C_9H_{14}N_2O_4$, Smp. 68 bis 69°. *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylbutyryl*, $C_{10}H_{16}N_2O_4$, farblose Fl., die nicht unzers. sd., *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylisovaleryl*, $C_{11}H_{18}N_2O_4$, Smp. 42°, *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylcaproyl*, $C_{12}H_{20}N_2O_4$, schwere Fl. Mit Benzylchlorid und Natriumäthylat wurde ferner dargestellt das *Dibenzylderivat des Dioxims vom Acetylpropionyl*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, Smp. 62 bis 63°. *Fro.*

[1]) Ber. 33, 650—657. — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 27—30.

Josef Ludwig Hawliczek in Liverpool. Verfahren zur Gewinnung von Aceton. [D. R.-P. Nr. 114196][1]). — Um bei der Gewinnung von *Aceton* aus Holz auch die Holzkohle verwerten zu können, werden Holzblöcke mit einer dünnen Schicht Kalk oder anderer alkalischer Erden oder einer beim Erhitzen ein Oxyd oder Carbonat liefernden Verb. eines Schwermetalles umkleidet. Die durch die Kalkschicht entweichenden Dämpfe führen den Kalk in essigsauren Kalk über, welcher gleichzeitig bei entsprechend hoher Temperatur in Aceton und $CaCO_3$ zers. wird. Der schließlich die Holzkohle umgebende $CaCO_3$ fällt entweder von selbst ab oder kann durch Schütteln leicht von der Holzkohle entfernt werden. *Oett.*

Carlo Formenti. Erstarrung von Aceton[2]). — *Aceton* erstarrt in flüssiger Luft zu einer kristallinischen, schneeweißen Masse ohne Volumverminderung und ohne vorher sirupös zu werden. *Fro.*

James T. Conroy. Die Prüfung des Acetons[3]). — Das Aceton wird als Lösungsmittel in der Corditfabrikation gebraucht. Zur Prüfung des *Acetons* auf Reinheit für diese Zwecke ist außer anderen Rkk. auch eine Probe auf Beständigkeit gegen $KMnO_4$ von der britischen Regierung vorgeschrieben. Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß der Ausfall der Permanganatprobe von der Temperatur und der Belichtung des Reaktionsgemisches abhängig ist, und fordert für diese Probe die Angabe einer bestimmten Temperatur, sowie den Ausschluß von Licht. *Fro.*

Karl Koelichen. Die chemische Dynamik der Acetonkondensation[4]). — Läßt man auf reines *Aceton* verd. Alkali einwirken, so tritt eine starke, zeitlich verlaufende Kontraktion ein. Die Einw. von konz. NaOH führt zu *Diacetonalkohol*, der durch NaOH wieder in Aceton gespalten werden kann. Die Kondensation des Acetons und die Spaltung des Diacetonalkohols sind reversible Vorgänge, die zu einem Gleichgewicht zwischen diesen beiden Stoffen führen: $2\,CH_3COCH_3 \rightleftarrows CH_3.COCH_2.C(CH_3)_2OH$. Beide Vorgänge werden durch OH-Ionen katalytisch beschleunigt. Auf Grund des etwa 16 Proz. betragenden Unterschiedes der DD. des Acetons (D^{25} 0,7863) und des Diacetonalkohols (D^{25} 0,9306) hat Vf. zur Bestimmung der im Gleichgewicht vorhandenen Aceton- und Diacetonalkoholmengen Gemische der beiden Substanzen mit Alkalilsg. versetzt und im Dilatometer auf Kontraktion oder Dilatation geprüft. Von dem *Diacetonalkohol* macht Vf. noch folgende Angaben: Sdp. 164 bis 166°, wird bei Atmosphärendruck teilweise zers., D^0 0,9555. Verbrennungswärme im Mittel 3598 J (8601 K.). Das Gleichgewicht zwischen Aceton- und Diacetonalkohol findet bei genügender Verdünnung (40 Proz.) in der Gleichung $K = \frac{C\ (\text{Diaceton, A})}{C^2\ (\text{Aceton})}$ seinen Ausdruck. Die Gleichgewichtsuntersuchungen liefern einen experimentellen Beweis für den Satz von der Unabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Menge des Katalysators. Das Gleichgewicht ist stark von der Temperatur abhängig und verschiebt sich bei tieferen Temperaturen

[1]) Patentbl. 21, 1421. — [2]) L'Orosi 23, 223—224; Chem. Centr. 71, II, 811. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 206—209. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 33, 129—177.

zugunsten des Diacetonalkohols. Bei den Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Spaltung und infolgedessen auch die Kondensation des Acetons eine eindeutige Funktion der Konz. der OH-Ionen ist und sehr annähernd der letzteren proportional verläuft. Wie durch Leitfähigkeitsanomalien nachgewiesen wurde, sind die bei den schwachen Basen gefundenen Abweichungen auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen. Neutralsalze haben einen starken, rein individuellen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Vorganges. *Tr.*

Wl. Gulewitsch. Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton [1]). — Nach Lubawin führt die Einw. von Ammoniumcyanid auf Aldehyde zu Aminosäuren. Vf. erhält aus Aceton und Ammoniumcyanid nach 16- bis 20stündigem Stehen und darauffolgendem 4stündigem Kochen mit konz. HCl *α-Aminobuttersäure*, farblose Tafeln aus W., welche sublimieren, ohne zu schm., deren Kupfersalz, $(C_4H_8NO_2)_2Cu$, analysiert wird. *Fro.*

Louis Henry. Über das Methyläthylketon. (Vorläufige Mitteilung [2]). — Methyläthylketon liefert mit Chlor oder SO_2Cl_2 2 Prodd.: *primäres Monochlormethyläthylketon*, $ClCH_2.CO.C_2H_5$, Sdp. 124 bis 125°, oxydierbar durch HNO_3 zu Monochloressigsäure, und *sekundäres Monochlormethyläthylketon*, $CH_3.CO.CHCl.CH_3$, Sdp. 114 bis 115°, oxydierbar zu α-Chlorpropionsäure. Analog wurden 2 Monobromderivate gebildet. Mit Kaliumacetat setzen sich die Monochloride zu den Acetaten $C_2H_3O_2.CH_2.CO.C_2H_5$, Sdp. 176°, und $CH_3CO.CH(C_2H_3O_2).CH_3$, Sdp. 164°, um, welche zu *Propionylcarbinol*, $HOCH_2.CO.C_2H_5$, Sdp. 160°, und *Methylacetylcarbinol*, $H_3C.CHOH.CO.CH_3$, Sdp. 148°, verseift werden können. Während man aus Monochloraceton und KCN das Cyanaceton nicht bekommen kann, reagieren die Chlormethyläthylketone schon in der Kälte mit KCN. Aus dem sekundären Chlorid entsteht so *α-Acetylpropionsäurenitril*, $NC.CH(CH_3).CO.CH_3$, Sdp. 145 bis 146°, welches über seine Natriumverb. alkyliert und so in *Dimethylacetylacetonitril*, $NC.C(CH_3)_2.CO.CH_3$, Sdp. 163 bis 164°, übergeführt werden kann. Dies Nitril kann auch über seine Na-Verb. durch Cl oder direkt durch SO_2Cl_2 in das *Monochlorid*, $NC.CCl(CH_3).COCH_3$, $Sdp._{45}$ 95°, und letzteres durch KCN in *Methylacetylmalonitril*, $(NC)_2C(CH_3)CO.CH_3$, $Sdp._{30}$ 122°, verwandelt werden. — Aus dem primären Monochlormethyläthylketon entsteht durch KCN das *Propionylacetonitril*, $NC.CH_2.CO.CH_2.CH_3$, Sdp. 164 bis 165°, welches gleichfalls in der Methylengruppe substituiert werden kann. Zum Schluß angestellte Vergleiche über die Sdpp. dieser Nitrile mit den Isomeren zeigen, daß die mehr oder minder große Nachbarschaft der Gruppen CN und CO von großem Einfluß auf die Flüchtigkeit der Substanzen ist. *Fro.*

Léon van Reymenant. Über das Methyläthylketon, $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ [3]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist im Auszug schon in der vorstehenden, vorläufigen Mitteilung von Louis Henry gegeben. Nach-

[1]) Ber. 33, 1900—1901. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 57—63. — [3]) Daselbst, S. 724—744.

zutragen ist das Folgende: Das *primäre Monochlormethyläthylketon* zei Sdp.$_{750}$ 125°, D.^{13} 1,08, das *sekundäre Monochlormethyläthylket* Sdp.$_{758}$ 115°, D.^{0} 1,032, wurde bereits von Vladesko beobachtet. Anal bereitet werden ein *sekundäres Monobrommethyläthylketon*, $H_3C.CH$ $.CO.CH_3$, Sdp. 133 bis 134°, und ein *primäres Monobrommethyläth* *keton*, $BrCH_2.CH_2.CO.CH_3$, Sdp. 145 bis 146°. Das *Acetat* Sdp. 16 zeigt D.^{13} 1,027 und das *Acetat* Sdp. 176° D.^{18,4} 1,029. Sowohl dur Verseifung der Acetate als auch durch Kochen der Chloride mit oder Alkali werden die Ketonalkohole gewonnen: *Methylacetylcarbin* Smp. 15°, Sdp. 148°, zeigt D.^{16,5} 1,012, *Propionylcarbinol*, Sdp. 160°, gi für weitere Untersuchungen verloren. — *α-Acetylpropionsäurenitr* Sdp. 145 bis 146°, zeigt D.^{15} 1,494, *Dimethylacetylacetonitril* D.^{13} 1,0 Ebenso wie ein Monochlorid liefert Acetylpropionsäurenitril auch *Monobromid*, $NC.CBr(CH_3).CO.CH_3$, Sdp.$_{30}$ 122°. Durch Verseifu der Nitrile werden gewonnen *α-Acetylpropionsäure*, $CH_3CO.CH(C$ $.COOH$, Sdp.$_{34}$ 224°, *α-Chlor-α-acetylpropionsäure*, $CH_3.CO.CCl(C$ $.COOH$, Sdp.$_{45}$ 141°, *α-Brom-α-acetylpropionsäure*, $CH_3.CO.CBr(C$ $.COOH$, Sdp.$_{50}$ 150°. *Propionylacetonitril*, Sdp. 164°, zeigt D.^{9} 0,976. *F*

G. Ponzio. Verwandlung von Ketonen in α-Diketone. V. I propylisobutylketon, $(CH_3)_2:CH.CO.CH_2.CH:(CH_3)_2$ [1]). — Gemeins mit Fileti hat Vf. früher gezeigt, daß bei Ketonen der Formel $H_3C.C$ $.CO.CH_2.R$ immer dann ausschließlich die Methylengruppe des Äth restes durch HNO_3 in Carbonyl verwandelt wird, wenn R tertiäre Strukt hat. Deswegen wird in vorliegender Arbeit Isopropylisobutylketon Einw. von HNO_3 unterworfen, da diese Substanz doch beiderseitig terti Reste enthält. In der Tat wird hier dennoch die einzige Methyl gruppe in Carbonyl verwandelt. Durch Einw. von Natriumamalgam Isobutyljodid wird neben Diisobutyl *Quecksilberisobutyl*, $Hg(C_4H$ Sdp.$_{90}$ 135°, erhalten, welches mit granuliertem Zink in *Zinkisobu* Sdp. 165 bis 167°, übergeführt wird. — Zinkisobutyl liefert mit butyrylchlorid *Isopropylisobutylketon*, $C_8H_{16}O$, Sdp.$_{744}$ 147 bis 14 dessen *Oxim*, $C_8H_{17}ON$, bei 201 bis 203° sd. Durch HNO_3 wird Keton in Dinitroisobutan und Isonitrosoketon übergeführt. Letzte wird im Rohprod. mit Hydroxylamin behandelt und als *Dioxim* *Diisobutyryls*, $(CH_3)_2.CH.C(NOH).C(NOH)CH.(CH_3)_2$, Smp. 166 167°, isoliert. Das *Dinitroisobutan* wird in Gestalt seiner K-Ve $C_4H_7KN_2O_4$, isoliert und analysiert. *Fro*

J. v. Braun und F. Stechele. Zur Kenntnis des Allylacetons — Das von Zeidler dargestellte *Allylaceton* erhält man am besten n Conrad aus Allylacetessigester und reinigt es über sein Semicarbaz $C_7H_{13}N_3O$, Smp. 100 bis 102°. So gereinigtes Allylaceton, Sdp. 129 D. = 0,843, wird durch Hypobromit in Bromoform und Allylessigsäu $H_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + 3NaOBr = H_2C:CH.CH_2.CH_2COO$ + $HCBr_3 + 2NaOH$, durch Permanganat in Formaldehyd und Lävul säure, $H_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + 3O = H_2C:O + HOOC.C$ $.CH_2.CO.CH_3$. gespalten. Umlagerungsversuche mit dem Allylace hatten nicht den gewünschten Erfolg. Das *Oxim des Allylacet*

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 23—27. — [2]) Ber. 33, 1472—1477.

Sdp. 190°, wird durch Na und A. zu *Butallylmethylcarbinamin*, $H_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$, red. Durch Addition und Wiederabspaltung von HBr wird die Base in eine andere, vielleicht ringförmige übergeführt, ebenso durch Behandlung mit P_2O_5 in eine Base, die die Fichtenspanrk. der Pyrrolkörper und ein Platinchloriddoppelsalz, Smp. etwa 170°, liefert. Mit Na und Amylalkohol liefert Allylacetoxim die gesättigte *Base* $C_6H_{13}NH_2$, Sdp. 116°, deren Salz, $(C_6H_{13}NH_2)_2H_2PtCl_6$, analysiert wurde. Mit Bromessigester und Zink bildet Allylaceton nach bekannten Analogien den *Äthylester der Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1*, $H_2C:CH.CH_2.CH_2.C.OH(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, $Sdp._{20}$ 123 bis 125°. Die durch Verseifung des Esters gewonnene freie *Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1*, $C_8H_{14}O_3$, $Sdp._{25}$ 175°, wird durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von W. in *Methyl-3-heptadiën-2,6-säure-1*, $C_8H_{12}O_2$, $Sdp._{18}$ 138 bis 140°, $D.^{10}$ 0,9712°, übergeführt, deren Silbersalz und öliges Tetrabromid analysiert werden. Die Wasserabspaltung verläuft nach der Gleichung $H_2C:CH.CH_2.CH_2.C.OH(CH_3).CH_2.COOH = H_2O + H_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Fro.*

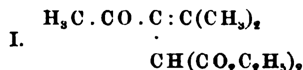
Wilhelm Prandtl und K. A. Hofmann. Über Platinkohlenstoffverbindungen. (Vorläufige Mitteilung [1]). — Läßt man eine Lsg. von H_2PtCl_6 in *Mesityloxyd* mehrere Tage im Vakuum über NaOH stehen, so bilden sich Kristalle des schon von Zeise [2]) beschriebenen *Acechlorplatins*, $PtCl_2C_6H_{10}O$, gelbe Nadeln, wl. in Ä., ll. in Aceton, W., NaOH, NH_3. Die letztere Lsg. ist beständig, diejenigen in W. und NaOH zers. sich beim Stehen. Der Körper selbst zers. sich bei 170°. Bei mehrtägigem Kochen von H_2PtCl_6 mit Chlf. entsteht eine *Verb.* $PtCl_2C_2H_4$ in hellgelben, nadelförmigen, luft- und lichtbeständigen Kristallen, welche bei 140° unter Schwärzung sich zu zers. beginnen. Konstitution noch unbekannt. *Fa.*

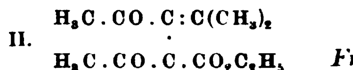
Herm. Pauly und Hans Lieck. Zur Kenntnis des Mesityloxyds [3]). — Das von Claisen beschriebene Additionsprod. von Brom an Mesityloxyd, das Mesityloxyddibromid, $H_3C.CO.CHBr.CBr(CH_3)_2$, liefert mit alkoh. KOH *Brommesityloxyd*, $H_3C.CO.CBr:C(CH_3)_2$, $Sdp._{20}$ 60 bis 61°, Sdp. 160 bis 170°, $D.^{11}_4$ 1,2832, welches mit Br *Brommesityloxyddibromid*, $H_3C.CO.CBr_2.CBr(CH_3)_2$, Nadeln aus A., Smp. 143°, liefert. Analog erhält man *Mesityloxyddichlorid*, $C_6H_{10}OCl_2$, $Sdp._{12}$ 77°, $D.^{11}_4$ 1,1942, *Chlormesityloxyd*, C_6H_9OCl, $Sdp._{12}$ 47°, und *Chlormesityloxyddichlorid*, $C_6H_9OCl_3$, $Sdp._{18}$ 104°. Brommesityloxyd kann als HBr-Ester eines Oxymesityloxyds, $H_3C.CO.C.OH:C(CH_3)_2$, aufgefaßt werden. Bei den Spaltungen des Brommesityloxyds mit Alkali entsteht aber stets statt der Enolform die Ketoform, nämlich das bereits bekannte *Acetylisobutyryl*, $H_3C.CO.CO.CH(CH_3)_2$. Die Emolform ist nur in Äthern und Estern haltbar. Aus Brommesityloxyd entsteht mit $NaOCH_3$ *Methoxymesityloxyd*, $H_3C.CO.C(OCH_3):C(CH_3)_2$, Sdp. 167 bis 168°, $D.^{11}_4 = 0{,}9713$, mit Kaliumacetat *Acetoxymesityloxyd*, $H_3C.CO.C(OCO.CH_3):C(CH_3)_2$, $Sdp._{12}$ 74°, Sdp. 177°, $D.^{11}_4$ 0,9139, welches durch H_2SO_4

---

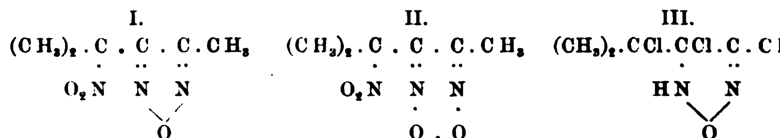
[1]) Ber. 33, 2981—2983. — [2]) J. pr. Chem. 20, 193. — [3]) Ber. 33, 500—504.

zu *Acetylisobutyryl*, $C_6H_{10}O_2$, Sdp. 116°, $D._4^{11}$ 0,9215, verseift wir
Aus Acetylisobutyryl wurden gewonnen mit Phenylhydrazin das *Osazo des Acetylisobutyryls*, $C_{18}H_{22}N_4$, schwefelgelbe Nadeln aus A., Smp. 117 und mit o-Phenylendiamin das *Methylisopropylchinoxalin*, $C_{12}H_{14}N$ Smp. 37°, $Sdp._{752}$ 264°. Brommesityloxyd reagiert endlich mit Natrium malonester unter Bildung von *Mesityloxydmalonester* (I), $C_{13}H_{20}O_5$, Sdp. 141°, $D._4^{11}$ = 1,064, und mit Natriumacetessigester unter Bildung vo *Mesityloxydacetessigester (αβ-Diacetbrenzterebinsäureester)* (II), $C_{12}H_{18}O$ $Sdp._{18}$ 132°.





C. Harries. Über Oxydation von Oximen ungesättigter Ve bindungen[1]). — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Bamberger üb die Oxydation des Benzaldoxims teilt Vf. das Folgende vorläufig mi *α-Mesityloxydoxim* wird durch salpetrige Säure zu einem *Nitrimi* $(H_3C)_2C:CH.C(CH_3):N.NO_2$, oxydiert, durch verd. HNO_3 aber einen goldgelben *Körper*, $C_6H_9N_3O_4$, Smp. 127 bis 128°, übergeführ Dieser Verb. könnte die Formel I oder die Formel II zukommen. der Reaktionsfähigkeit erinnert die neue Verb. an die Nitrosate un liefert mit 2 Moll. Anilin eine kristallisierende *Verb.*, Smp. 86 bis 88 aus Ligroin. Mesitylnitrimin liefert mit konz. HCl eine Verb. mit 2 A Chlor, der vielleicht die Formel III zukommt.



Benzylidenacetoxim wird durch Eisessig und Amylnitrit in eine wl. Ver $C_{10}H_9N_3O_3$, Smp. 210°, durch verd. HNO_3 in eine l. Verb., Smp. 159 übergeführt. *Fro.*

Ferd. Tiemann. Über das Methyl-2-hepten-4-on-6 und d Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure. (Veröffentlicht vo H. Tigges[2]). — Das *Methyl-2-hepten-4-on-6* von Barbier un Bouveault wollen Vff. als *α-Isomethylheptenon* bezeichnen zum Unte schied von einem *β*-Isomethylheptenon von Tiemann und Krüger. Da *α*-Isomethylheptenon erhält man nach Léser durch Schütteln von Is valeraldehyd und Aceton und reinigt es nach Vffn. über ein l. hydr sulfonsaures Salz mittels Natriumsulfit und Natriumbicarbonat, au welchem es durch NaOH in der Hitze zurückgewonnen wird. *β*-Is methylheptenon zeigt $Sdp._{10}$ 65°, Sdp. 176 bis 178°, $D.^{17}$ 0,8443, en spricht der Formel $C_8H_{14}O$ und liefert mit Natriumbisulfit ein fest Doppelsalz. Mit Semicarbazid liefert das *α*-Isomethylheptenon e *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O$, Smp. 113°, und ein charakteristisches *D semicarbazon*, $C_{10}H_{22}N_6O_2$, Smp. 182°. Die leichte Bildung des D semicarbazons, sowie der hydrosulfonsauren Verb. deuten auf ein *αβ*-u

---

[1]) Ber. 33, 1999—2001. — [2]) Daselbst, S. 559—566.

gesättigtes Keton. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 entsteht auch aus dem Keton Isovaleriansäure, wodurch die Konstitutionsformel $(H_3C)_2CH.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$ von Barbier und Bouveault bestätigt wird. — Setzt man α-Isomethylheptenon mit Bromessigester und Zink um, so erhält man *Oxydihydroisogeraniumsäureäthylester*. $(H_3C)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3)OH.CH_2.CO_2C_2H_5$, $Sdp._{20}$ 125 bis 135°, $D.^{17}$ = 0,9385. Die diesem Ester entsprechende Säure wird durch Verseifung mit KOH gewonnen uud liefert bei der Vakuumdest. unter Abspaltung von CO_2 und H_2O *Isogeraniolen*, $(H_3C)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH_2$, Sdp. 140 bis 142°, $D.^{17}$ = 0,7610, und *Isogeraniumsäure*, $(H_3C)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH_2.CO_2H$, $Sdp._{14}$ 151 bis 152°, $D.^{17}$ = 0,959, welche bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 zu *Isovaleriansäure* abgebaut wird, womit ihre Konstitution bewiesen ist. *Fro.*

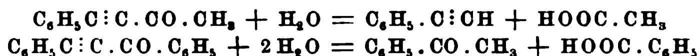
H. Carette. Über das Methylnonylketon [1]). — Das Methylnonylketon reagiert mit Benzaldehyd selbst im Sonnenlicht nicht, in Ggw. von KOH aber entstehen, je nach der Menge KOH und der eingehaltenen Temperatur, verschiedene Prodd. Eine Lsg. von 11 g *Benzaldehyd* und 17 g *Methylnonylketon* in 400 g 75%igem A., der 1 g KOH gelöst enthält, gibt bei 24stündigem Stehen perlmutterglänzende, sehr voluminöse, farblose, bei 41 bis 42° schm. Kristalle der *Verb.* $C_{18}H_{26}O$, $Sdp._{35}$ 245°, unl. in W., l. in A. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man obige Mischung am Rückflußkühler erhitzt, sowie wenn man bei dieser Rk. 95%igen A. verwendet. Erhitzt man jedoch den Aldehyd und das Keton mit einer Lsg. von 1 g KOH in 100 ccm 95%igem A., so entstehen feine, bei 116° schm. Nadeln, die ein *Dipolymeres* der obigen Verb. darstellen und sich bei 35 mm nicht unzers. destillieren lassen. Die bei 41 bis 42° schm. Verb. geht beim Erhitzen mit 1%iger alkoh. KOH in die bei 116° schm. Verb. über. Läßt man auf das Gemisch des Aldehyds und des Ketons eine Lsg. von 1 g KOH in 250 g 60%igem A. in der Kälte einwirken, so bildet sich ein Öl. Fügt man jetzt 250 g 60%igen A. hinzu und läßt die Fl. lauwarm stehen, so verschwindet das Öl, und man gelangt nach dem Abkühlen zu der bei 41 bis 42° schm. Verb. *Tr.*

Ch. Moureu und R. Delange. Über zwei Ketone mit Acetylenfunktionen, das Acetylönanthyliden und das Benzoylönanthyliden. Überführung in β-Diketone durch Hydratation [2]). — Aus Önanthylidenchlorid, $H_3C.(CH_2)_5.CHCl_2$, wird nach Desgrez durch KOH das *Önanthyliden*, $H_3C.(CH_2)_4.C:CH$, bereitet. Der Kohlenwasserstoff wird durch Na in absolutem Ä. in eine Na-Verb. verwandelt und diese mit Säurechloriden umgesetzt. So entsteht *Acetylönanthyliden*, $H_3C.(CH_2)_4.C:C.CO.CH_3$, $Sdp._{18}$ 91 bis 95°, $D.^0$ 0,8819, welches durch viel H_2SO_4 in 15 Stdn. in *Acetylcaproylmethan*, $H_3C.(CH_2)_4.CO.CH_2.CO.CH_3$, $Sdp._{22}$ 105 bis 107°, Smp. — 18°, $D.^0$ 0,9378, verwandelt wird. Ebenso werden dargestellt *Benzoylönanthyliden*, $H_3C.(CH_2)_4.C:C.CO.C_6H_5$, Smp. — 5°, $Sdp._{19}$ 177 bis 178°, das Prod. ist indessen nicht ganz chlorfrei, und *Benzoylcaproylmethan*, $H_3C.(CH_2)_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$, $Sdp._{18}$ 185 bis 186°. *Fro.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 217—222. — [2]) Compt. rend. 131, 710—712.

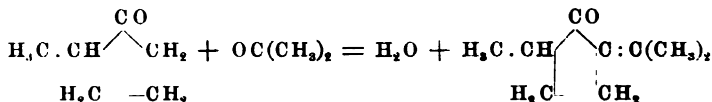
Ch. Moureu und R. Delange. Über die Spaltung der Ketone mit Acetylenfunktion durch Alkalien [1]). — Nachdem Vff. früher festgestellt haben, daß Acetylphenylacetylen in Essigsäure und Phenylacetylen gespalten wird, dagegen Benzoylphenylacetylen in Acetophenon und Benzoësäure zerfällt, wenn diese Stoffe mit Alkali behandelt werden:



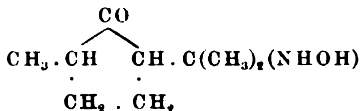
$$C_6H_5C\vdots C.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_5.C\vdots CH + HOOC.CH_3$$
$$C_6H_5C\vdots C.CO.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + HOOC.C_6H_5$$

untersuchen sie jetzt die Spaltung von *Acetylönanthyliden* und *Benzoylönanthyliden* durch Alkalien. Vff. finden im ersten Falle als Spaltungsprodd. *Capronsäure, Essigsäure, Aceton* und *Methylamylketon*, Sdp. 148 bis 152°, dessen Semicarbazon bei 121 bis 123° schm., im letzten Falle dieselben Spaltungsprodd., nur statt der Essigsäure *Benzoësäure*. Der Spaltung dürfte eine Addition von W. vorausgehen, so daß aus dem Acetylönanthyliden das Diketon $H_3C.(CH_2)_4.CO.CH_2.CO.CH_3$, aus dem Benzoylönanthyliden das Diketon $H_3C.(CH_2)_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ entstehen, welche in jene Spaltungsprodd. zerfallen. Demnach zers. kochende Alkalien alle Acetylenketone, die meisten in Ketone und Säuren, eines in einen Kohlenwasserstoff und eine Säure. *Fro.*

L. Bouveault. Synthese von Derivaten des Cyklopentans mit Hilfe von Adipinsäureäthylester. II. Vollständige Synthese des Phorons der Camphersäure [2]). — Das *α-Methylcyklopentanon*, welches Vf. früher beschrieben hat, kondensiert sich mit Aceton durch Natriumäthylat in der Kälte nach der Gleichung:



Königs u. Eppens schreiben dem Camphersäurephoron dieselbe Konstitutionsformel zu, die dem Kondensationsprod. in der obigen Gleichung erteilt wird. In der Tat sind auch beide Prodd. identisch. Das *synthetische Campherphoron*, $Sdp._{10}$ 82 bis 83°, liefert mit Hydroxylamin ein *Hydratoxim*, $C_9H_{14}NOH + H_2O$, Smp. 117° in der Kapillare, Smp. 125° über Quecksilber. Ein ähnliches Hydratoxim hat Kerp beim Campherphoron beobachtet. Vf. schreibt dieser Verb. die Formel

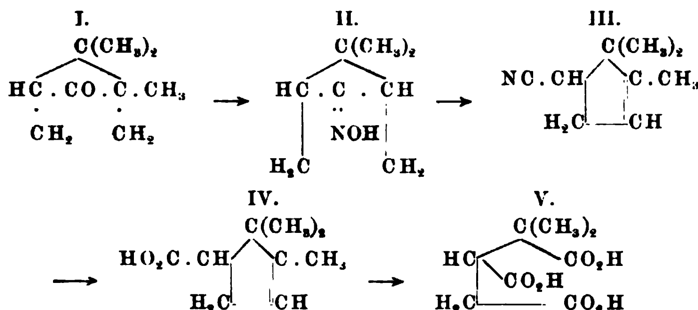


zu. Königs u. Eppens haben gezeigt, daß das Oxim ein Tribromid liefert. Vf. beobachtet am synthetischen Prod. das gleiche. Das Hydratoxim addiert ein Mol. Br und reagiert dann unter Substitution mit einem zweiten Mol. Br nach der Gleichung $C_9H_{14}O + 2Br_2 = C_9H_{13}Br_3O + HBr$. Das so bereitete *Tribromid* schm. bei 48° (Königs u. Eppens geben 49 bis 52° an). *Fro.*

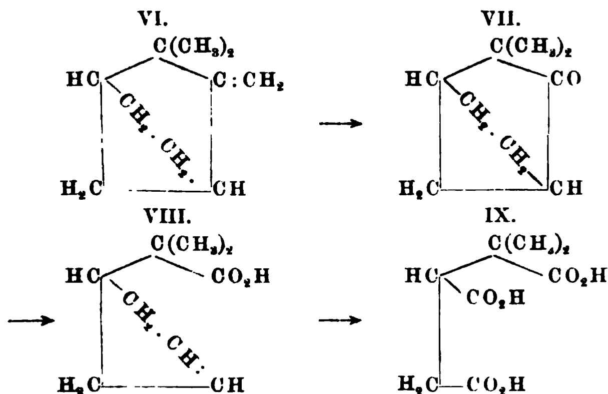
---

[1]) Compt. rend. **131**, 800—803. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 160—163; Compt. rend. **130**, 415—417.

E. E. Blaise und G. Blanc. Über das Camphenylon[1]). — Jagelki hat, vom Camphen ausgehend[2]), über dessen Nitrosit das Camphenylnitrit und *Camphenylon* (I) erhalten. Camphenylon hat Jagelki weiter in das *Oxim* (II) verwandelt und aus diesem durch Entwässerung, Spaltung und Oxydation der Reihe nach *Camphoceensäurenitril* (III), *Camphoceensäure* (IV) und *Dimethyltricarballylsäure* (V) erhalten. Jagelki erklärt diese Rkk., ausgehend von Bredts Camphenformel, nach dem folgenden Schema:

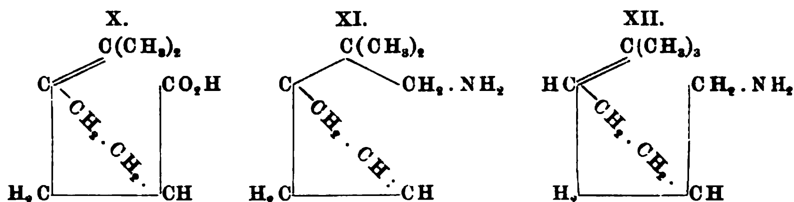


Vff. gehen von der Ansicht aus, daß die Formel der Camphoceensäure (IV) der Formel der *Isolauronolsäure* entspreche, und wiederholen diese Untersuchung. Sie finden dabei, daß statt eines Nitrils wahrscheinlich deren zwei entstehen; denn die Verseifung dieses Nitrils liefert zwei Säuren, von denen keine Beziehungen zur Isolauronolsäure hat, und die Reduktion des Nitrils oder der Nitrile liefert 2 Amine, von denen keines identisch mit den Campholenaminen ist. Hieraus wird geschlossen, daß weder das Nitril noch auch das Camphenylon mehr den Ring des Camphers selbst enthalten. Vff. greifen daher auf die *Camphenformel* (VI) von Wagner zurück und leiten davon das *Camphenylon* (VII) ab. Hieraus ergibt sich für *Camphoceensäure* die Formel VIII, welche gleichfalls erklärt, daß diese Säure zu Dimethyltricarballylsäure (IX) nach folgendem Schema umgewandelt wird.



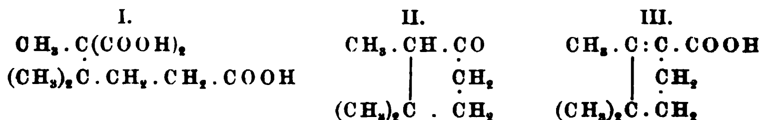
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 164—178. — [2]) Ber. 32, 1498; JB. f. 1899, S. 2005.

Die der Camphoceensäure isomere ungesättigte Säure würde dann der Formel X und die beiden Amine den Formeln XI und XII entsprechen. Die Darst. des Camphenylons von Jagelki modifizieren Vff. wie folgt: 100 g $NaNO_2$ in konz. Lsg. werden überschichtet mit 50 g Camphen in 500 ccm P. Ä. und allmählich in Eiskühlung mit 100 ccm Eisessig und 2 bis 3 g W. versetzt. Die Zugabe des Eisessigs dauert 3 bis 4 Stdn. Die oben schwimmende Lsg. wird abgehoben, getrocknet und destilliert, bis nur das Nitrit hinterbleibt. Das Nitrit, mit KOH verseift, liefert *Camphenylon*, Smp. 37°, dessen Semicarbazon bei 224° schm. Noch einfacher ist es, NO_2 auf Camphen einwirken zu lassen und so *Camphenylnitrit*, Smp. 66°, und aus diesem Camphenylon zu erhalten.



Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Camphenylon erhalten Vff. neben etwas *Isoborneol* das *Camphenylonoxim*, $C_9H_{14}NOH$, Smp. 109 bis 110°, welches mit Acetylchlorid *Camphoceensäurenitril*, $C_8H_{13}CN$, liefert. Der Sdp. des Nitrils ist nicht konstant, wie schon Jagelki bemerkt hat. Durch Na und A. wird das Nitril red. und liefert dabei 2 Amine, die durch Kristallisation ihrer Chlorhydrate getrennt werden: *α-Camphocenamin*, $C_8H_{13}.CH_2NH_2$, Sdp. 204 bis 205°, dessen Chlorhydrat bei 225° schm., Chloroplatinat, $(C_8H_{13}CH_2NH_2HCl)_2PtCl_4$, dessen Harnstoff, $H_2N.CO.NH.CH_2C_8H_{13}$, bei 118° und dessen Oxamid, $(CO.NH.CH_2.C_8H_{13})_2$, bei 148° schm., und *β-Camphocenamin*, Sdp. 195°, dessen Chlorhydrat bei 175 bis 176°, dessen Harnstoff bei 106 bis 107°, dessen Oxamid bei 106 bis 107° und dessen Pikrat bei 178° schm. Die Verseifung des Nitrils liefert die *Camphoceensäure* (Smp. 54° von Jagelki) und eine isomere flüssige Säure, deren Salz $C_9H_{13}O_2Ag$ analysiert wurde. *Fro.*

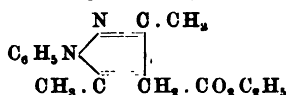
William A. Noyes. Über die Camphersäure. Synthese des 2,3,3-Trimethylcyklopentanons, eines Campherderivats [1]. — Aus natriummethylmalonsaurem Äthyl und bromisocapronsaurem Äthyl erhält man in geringer Ausbeute einen *Ester*, $C_{16}H_{26}O_6$, $Sdp._{13-15}$ 170 bis 180°, welcher zu reiner *2,3,3-Tetramethylhexan-1,2',6-säure*, $C_{10}H_{16}O_6$, verseift wird. Die neue Säure (I) beginnt sich bei 175° zu zers., schm. bei 185 bis 190° und geht bei 190 bis 200° quantitativ in *αββ-Trimethyladipinsäure* über.



[1]) Ber. 33, 54—58; Amer. Chem. J. 23, 128—135.

Die Trimethyladipinsäure liefert bei der Dest. ihres Ca-Salzes ein *Keton* (II), Sdp. 160 bis 180°, dessen *Oxim*, Nadeln aus Ligroin, Smp. 104°, $C_8H_{15}NO$, identisch ist mit dem Ketoxim aus α-hydroxyciscampholytischer Säure. Vf. schreibt daher der *ciscampholytischen* Säure *(Isolauronolsäure)* die Formel III zu. Vf. betrachtet die Synthese als eine Stütze der älteren Camphersäureformel von Perkin und der Campherformel von Bouveault und knüpft daran theoretische Betrachtungen über die Abbauprodd. des Camphers. *Fro.*

F. March. Einwirkung von Monochloressigestern auf Natriumacetylaceton [1]). — Je nach Verwendung des Äthylesters oder des Methylesters der Chloressigsäure entstehen mit Natriumacetylaceton *ββ-Diacetylpropionsäureäthylester*, $(H_3C.CO)_2CH.CH_2.CO_2C_2H_5$, $Sdp._{24}$ 146 bis 147°, und *ββ-Diacetylpropionsäuremethylester*, $(H_3C.CO)_2CH.CH_2.CO_2CH_3$, $Sdp._{24}$ 130 bis 132°. Mit Phenylhydrazin liefert der Äthylester *Phenyldimethylpyrazolessigsäureäthylester*, Smp. 88°:



Fro.

Ludwig Knorr. Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylacetons [2]). — Werden 100 Tle. β-Diacetbernsteinsäureester mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelsg. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, so erhält man 76 bis 80 Proz. der Theorie an *Acetonylaceton*, $H_3C.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, $Sdp._{750}$ 191°, $Sdp._{500}$ 178°, $Sdp._{150}$ 137°, $D._4^{20}$ 0,973, Smp. — 9°. *Fro.*

L. Bouveault. Verfahren zur Synthese des höheren Homologen des Acetessigesters und Acetylacetons [3]). — Durch Einw. von Isobutyrylchlorid auf Natriumacetessigester erhält man zwei isomere Verbb. I und II, deren erstere in Alkali l. ist, deren letztere nicht.



Durch Behandlung mit Alkali erhält man die Verb. II rein vom $Sdp._{15}$ 117°. Da sich die Verb. I, der *Isobutyrylacetessigester*, $Sdp._{14}$ 114°, aus Alkali nicht wiedergewinnen läßt, wird er besser aus dem Rohprod. mit Barytwasser ausgezogen und aus diesem durch HCl gefällt. Wird der Isobutyrylacetessigester mit gleichen Tln. W. und HCl im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt, so zerfällt er in A., CO_2, Essigsäure und *Methylisopropylketon*, $H_3C.CO.CH(CH_3)_2$, wird bei dieser Rk. aber statt HCl nur W. verwendet, so zerfällt der Ester in A., CO_2 und *Isobutyrylaceton*, $H_3C.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$, Sdp. 168°, welches ein blaues Kupfersalz liefert. Erhitzt man endlich den Isobutyrylacetessigester mit 1 Mol. Alkali, so liefert er essigsaures Salz und *Isobutyrylessigester*, $(H_3C)_2CH.CO.CH_2CO_2C_2H_5$, $Sdp._{16}$ 93 bis 94°, welcher bei weiterer Verseifung in A., Kohlensäure und Methylisopropylketon gespalten wird. *Fro.*

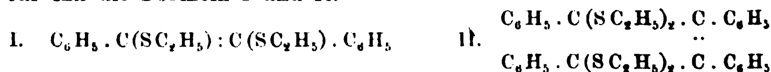
---

[1]) Compt. rend. **130**, 1192—1194. — [2]) Ber. **33**, 1219. — [3]) Compt. rend. **131**, 45—48.

Sulfone.

Dioscoride Vitali. Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals und analoger Verbindungen [1]). — In der ersten Mitteilung gibt Vf. ein Verfahren zur Isolierung des *Sulfonals* aus Gemengen, das im wesentlichen in Eindampfen, Aufnehmen mit A., wieder Eindampfen und Ausschütteln des alkalisch gemachten Rückstandes mit Ä. besteht. Die Erkennung des Sulfonals nach Schwartz und Vulpius hält Vf. nicht für ausreichend und gibt in der zweiten Mitteilung eine Methode an, bei welcher Sulfonal durch Schmelzen mit KOH zerstört wird. Aber auch diese Methode ist nicht charakteristisch, da andere S-haltige Verbb. dieselbe Rk. geben. *Trional* und *Tetronal* unterscheiden sich vom Sulfonal in Kristallform und Smp. *Fro.*

Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone. IV. Die Mercaptole und Sulfone der Diketone [2]). — Manche Diketone bilden mit Mercaptanen Dimercaptole, welche zu Tetrasulfonen oxydiert werden können, manche Diketone bilden aber nur Monomercaptole, welche zu Ketodisulfonen oxydiert werden. Aller Carbonylsauerstoff wird ersetzt in γ-Diketonen, im Diacetyl und Acetylaceton. Die Hälfte des Carbonylsauerstoffs wird aber nur ersetzt, wenn in α- oder β-Diketonen bei einem der den Carbonylen benachbarten Methyle Substitution eingetreten ist. Acetylpropionyl, Methylacetylaceton und Benzoylaceton liefern nur Monomercaptole und Ketodisulfone. Aus Diacetyl erhält man mit Äthylmercaptan durch HCl-Gas *2,2,3,3-Tetrathioäthylbutan (Diacetyldimercaptol)*, $H_3C.C(SC_2H_5)_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, welches durch $KMnO_4$ zu *2,2,3,3-Tetraäthylsulfonbutan (Diacetyltetrasulfon)*, $C_{12}H_{26}S_4O_8$. Smp. 76 bis 81°, oxydiert werden kann. Aus Acetylpropionyl wird dargestellt *2,2-Dithioäthyl-pentan-3-on (Acetylpropionylmonomercaptol)*, $H_3C.C(SC_2H_5)_2.CO.CH_2.CH_3$, und *2,2-Diäthylsulfonpentan-3-on (Acetylpropionyldisulfon)*, $C_9H_{18}O_5S_2$, Smp. 48 bis 49°. Acetylisobutyryl liefert analog *2,2-Diäthylsulfon-4-methylpentan-3-on (Acetylisobutyryldisulfon)*, $H_3C.C(SO_2C_2H_5)_2.CO.CH(CH_3)_2$. Benzil liefert in Ggw. von $ZnCl_2$ *1,2-Diphenyl-1-dithioäthyl-äthan-2-al (Benzilmonomercaptol)*, $C_6H_5.C(SC_2H_5)_2.CO.C_6H_5$, Smp. 59,5 bis 60°, Sulfon wurde nicht isoliert. Benzoin reagiert in Eisessiglösung gleichfalls mit Äthylmercaptan und HCl in Ggw. von $ZnCl_2$ und liefert Nadeln der Zus. $C_{18}H_{20}S_2$, Smp. 104 bis 105°. Vf. nennt diesen Körper *Anhydrobenzoinmercaptol* und diskutiert für ihn die Formeln I und II.



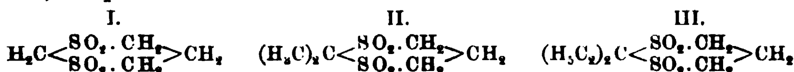
I. $C_6H_5.C(SC_2H_5):C(SC_2H_5).C_6H_5$ II. $C_6H_5.C(SC_2H_5)_2.C.C_6H_5$ / $\cdot\cdot$ / $C_6H_5.C(SC_2H_5)_2.C.C_6H_5$

Aus Acetylaceton wird dargestellt *2,2,4,4-Tetrathioäthylpentan (Acetylacetondimercaptol)*, $H_3C.C(SC_2H_5)_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$ und *2,2,4,4-Tetraäthylsulfonpentan (Acetylacetontetrasulfon)*, $C_{13}H_{28}S_4O_8$, Kristalle, die bei 98° sintern und bei 111° geschmolzen sind. Aus Methylacetylaceton werden erhalten *2-Dithioäthyl-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonmonomercaptol)*, $H_3C.C(SC_2H_5)_2.CH(CH_3).CO.CH_3$, und *2-Diäthyl-*

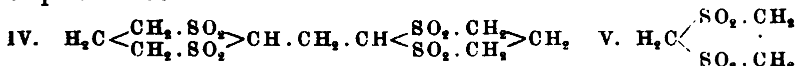
[1]) Boll. chim. farm. **39**, 461—462 u. 497—503; Chem. Centr. **71**, II, 646—647. — [2]) Ber. **33**, 2983—2993.

sulfon-3-methylpentan-4-on (Methylacetylacetonketodisulfon), $C_{10}H_{20}S_2O_5$, Smp. 122 bis 123°. Benzoylaceton liefert in Ggw. von Chlorzink *1-Phenyl-3-dithioäthylbutan-1-al (Benzoylacetonmonomercaptol),* $C_6H_5.CO.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, welches, allerdings mit Vorsicht, zu *1-Phenyl-3-diäthylsulfonbutan-1-al (Benzoylacetonketodisulfon),* $C_{14}H_{20}S_2O_5$, Smp. 109 bis 111°, oxydiert werden kann. Acetonylaceton vereinigt sich mit Mercaptan zu *2,2,5,5-Tetrathioäthylhexan (Acetonylacetondimercaptol),* $H_3C.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, aus welchem man *2,2,5,5-Tetraäthylsulfonhexan (Acetonylacetontetrasulfon),* $C_{14}H_{30}S_4O_8$, Smp. 200 bis 201°, erhalten kann. Ebenso erhält man aus Dimethylacetonylaceton *2-Methyl-3,3,6,6-tetrathioäthylheptan (Dimethylacetonylacetondimercaptol),* $(H_3C)_2CH.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, und *2-Methyl-3,3,6,6-tetraäthylsulfonheptan (Dimethylacetonylacetontetrasulfon),* $C_{16}H_{34}S_4O_8$, Smp. 129 bis 131°. Alle Ketodisulfone reagieren nicht mit den üblichen Ketonreagenzien. *Fro.*

A. Kötz. Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen [1]). — Vf. beschäftigt sich mit denjenigen Sulfonen, welche zwei Sulfongruppen an das gleiche Kohlenstoffatom gekettet enthalten. Aus *Tetramethylendisulfon* (I) erhält Vf. durch Alkylierung *2,2-Dimethyltetramethylendisulfon* (II), Smp. 245° (Autenrieth und Wolff geben 246° an), und *2,2-Diäthyltetramethylendisulfon* (III), Smp. 209°.



Weder salpetrige Säure, noch Diazobenzolhydrat, noch Aldehyde vermögen mit den beweglichen Wasserstoffatomen jener Disulfone zu reagieren. Nur Formaldehyd tritt in eine solche Rk. ein, indem stets 2 Moll. Sulfon mit 1 Mol. Formaldehyd unter Bildung von Tetrasulfonen reagieren, z. B. $H_2C:O + 2H_2C(SO_2C_2H_5)_2 = H_2O + (H_5C_2SO_2)_2.CH.CH_2.CH(SO_2C_2H_5)_2$. Ähnlich reagieren nach Knoevenagel Malonester und Acetessigester mit Formaldehyd. Formaldehyd vereinigt sich mit Methylendiäthylsulfon beim Kochen der Lsg., besser in Ggw. von Piperidin oder Diäthylamin zum *Tetraäthyltetrasulfon,* $(H_5C_2SO_2)_2CH.CH_2.CH(SO_2C_2H_5)_2$, Smp. 154°. Analog erhält man *Tetrapropyltetrasulfon,* $C_{15}H_{32}S_4O_8$, Smp. 156 bis 157°, *Tetraisopropyltetrasulfon,* $C_{15}H_{32}S_4O_8$, Smp. 129,5°, und *Ditrimethylentetrasulfon* (IV), $C_9H_{16}S_4O_8$, Smp. über 300°.



Trimethylendisulfon (V) wird durch Diäthylamin zu *Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure,* $HO.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.SO_2H$, aufgespalten, beim Kochen mit Formaldehyd aber zu einer Verb. zwischen 1 Mol. Trimethylentrisulfon + $2H_2C:O$, Smp. 238°, vereinigt. Halogene treten in die Tetrasulfone für die den Sulfongruppen benachbarten Wasserstoffatome ein. So erhält man aus Tetraäthyltetrasulfon das *Dibromtetraäthyltetrasulfon,* $(H_5C_2SO_2)_2CBr.CH_2.CBr(SO_2C_2H_5)_2$, Smp. 176°,

[1]) Ber. 33, 1120—1127.

welches durch verd. Alkalien übrigens leicht in Tetraäthyltetrasulfon zurückverwandelt wird. Verd. NaOH (5 bis 15 Proz.) spaltet die Tetrasulfone auch beim Erhitzen nicht. Erwärmt man aber die Tetrasulfone mit NaOH (15 bis 20 Proz.) im Rohre auf 100°, so spalten sie sich unter Rückbildung der Disulfone, z. B. $(H_5C_2SO_2)_2CH.CH_2.CH(SO_2C_2H_5)_2 + H_2O = H_2CO + 2\,CH_2(SO_2C_2H_5)_2$. Die gleiche Rk. tritt zunächst ein, wenn Tetrasulfone mit Alkali und Halogenalkyl alkyliert werden sollen. So erhielt man aus Tetraäthyltetrasulfon, Jodmethyl und NaOH *Sulfonal*, indem das erst zurückgebildete Disulfon methyliert wurde: $CH_2(SO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaOH + 2\,JCH_3 = (H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaJ + 2\,H_2O$. Leitfähigkeitsversuche ergaben, daß *Methylendiäthylsulfon*, $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$, und *Äthylidendiäthylsulfon*, $H_3C.CH(SO_2C_2H_5)_2$, nur sehr wenig dissoziiert sind, dagegen erweist sich das *Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan*, $C_6H_5SO_2.CH(SO_2C_2H_5)_2$, von Fromm durch die Leitfähigkeit als eine sehr starke einbasische Säure. *Fro.*

Kohlehydrate. Tetrosen, Pentosen und Hexosen.

R. S. Morrell und J. M. Crofts. Einwirkung von Wassertoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Gegenwart von Eisenoxydulsalzen [1]). — Die Vff. haben früher gezeigt, daß bei Einw. von H_2O_2 auf Kohlehydrate bei Anwesenheit kleiner Mengen Eisenoxydulsalze *Osone* entstehen. Wirken diese Agenzien nun auf Rohrzucker, so wird derselbe durch neutrales H_2O_2 zuerst invertiert, und die gebildeten Prodd. Glucose und Lävulose werden dann zu *Glucoson* oxydiert. Kaliumpersulfat wirkt auf Glucose in demselben Sinne wie H_2O_2. In gleicher Weise wird *Rhamnose* zu *Rhamnoson* oxydiert. *Bsch.*

Bendix. Gärung schwer vergärbarer Zuckerarten [2]). — Die Gärung läßt sich dadurch einleiten, daß man Lsgg. solcher Zuckerarten mit *Pankreas-*, *Milz-*, Ovarium- oder *Darmpulver* versetzt und dann Hefe hinzufügt. Da alle diese Körper peptonreich sind, so wurde versucht, dieses zusammen mit Hefe zur Vergärung anzuwenden. *Xylose*, *Rhamnose*, *Arabinose* konnten auf diese Weise zur Vergärung gebracht werden. Auch einige Darmbakterien des Menschen waren imstande, obige Zuckerarten zu vergären, andere pathogene, wie Cholera- und Typhusbazillen, vermochten es nicht. *Bsch.*

Napias. Einwirkung des Milzbrandbazillus auf die Kohlehydrate [3]). — Der *Milzbrandbazillus* greift nach Vf. Stärke- und Zuckerarten leicht an, indem er aus ihnen eine fixe Säure, *Milchsäure*, und eine flüchtige Säure, *Essigsäure*, bildet. Ist die kohlehydrathaltige Nahrung gering geworden oder besteht sie aus schwer angreifbaren Substanzen (Stärke), so bemächtigt sich das Bakterium der gebildeten Milchsäure und zersetzt diese in zwei Phasen: es entsteht zunächst Essigsäure, die dann in zweiter Phase in CO_2 übergeführt wird. Was die proteolytischen und amylolytischen Eigenschaften des Milzbrand-

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1219—1221. — [2]) Zeitschr. phys. diät. Therap. 1900; Berl. klin. Wochenschr. 37, Literaturauszüge, S. 17—18; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1136. — [3]) Ann. Inst. Pasteur 14, 232—247; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1299.

bazillus anlangt, so verhalten sich die virulente Form desselben und die Vaccins, die sich davon ableiten, umgekehrt: die proteolytischen Eigenschaften treten bei den virulenten Formen, die amylolytischen bei den abgeschwächten Kulturen stärker hervor. *Bsch.*

W. Alberda van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn. Über einige neue, zur Zuckerklasse gehörige Derivate [1]). — Vf. beschreiben die Eigenschaften folgender Verbb. *Tribenzalsorbit* entsteht bei Einw. von Benzaldehyd und konz. HCl auf Sorbit bei Wasserbadwärme. Viel leichter in Aceton l. als die Mono- und Dibenzalverb. Smp. 185°, $[\alpha]_D$ + 30° in 0,4 %iger Chlf.-Lsg. Beim Kochen mit H_2SO_4 und Phenylhydrazin entsteht daraus Benzalphenylhydrazon. Vff. haben das Verhalten der drei Nitrobenzaldehyde gegen Mannit, Sorbit, Dulcit geprüft, um zu sehen, ob sich vielleicht die eine oder andere Verb. zur Trennung von Hexitgemischen eignet. Mit allen drei Aldehyden reagierte nur d-Mannit, die Versuche mit Dulcit verliefen negativ, d-Sorbit gab ein Kondensationsprod. mit p-$C_6H_4(NO_2)COH$. Die aus *Mannit* und den drei *Nitrobenzaldehyden* erhaltenen Verbb. zeigen folgende Eigenschaften. o-Verb. Smp. 214°, $[\alpha]_D$ — 59°, m-Verb. Smp. 247°, $[\alpha]_D$ — 30°, p-Verb. Smp. 162°, $[\alpha]_D$ — 16°. Verb. aus *Sorbit* und p-Nitrobenzaldehyd schm. bei 150°, $[\alpha]_D$ — 58°. Das Drehungsvermögen wurde in 0,4 %iger Chlf.-Lsg. ermittelt. Die beim Abdampfen von *l-Gulonsäure* mit C_6H_5COH in Ggw. von HCl im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bereitete *Monobenzalverb.* kristallisiert besonders gut aus Methylalkohol. Sie bildet kristallisierte Na- und K-Salze, Smp. 174°, $[\alpha]_D$ — 67° in 1 %iger methylalkoh. Lsg. *Dibenzalverb. der l-Idosaccharinsäure*, analog der vorigen Verb. dargestellt. Smp. 211°, $[\alpha]_D$ — 27° in 0,4 %iger methylalkoh. Lsg. K-, Na-Salze sind sirupös. Die in einer früheren Mitteilung [2]) als *Triformalidite* bezeichneten Verbb. sind *Diformalidite*, $C_8H_{16}O_6$. *Xylotrioxyglutarsäure* gibt eine sehr gut kristallisierende *Monoformalverb.*, $C_6H_8O_7 + H_2O$, Smp. 242°. Bildet gut kristallisierte saure und neutrale Salze. *Diformal-l-gulonsäure*, $C_8H_{12}O_7$, Smp. 177°, $[\alpha]_D$ — 88° in 1 %iger alkoh. Lsg. *Diformal-l-idonsäure*, $C_8H_{12}O_7$, Smp. 226°, $[\alpha]_D$ — 54° in 0,4 %iger methylalkoh. Lsg. *l-Gulosebenzylphenylhydrazon*, Smp. 124°, $[\alpha]_D$ — 24° in 0,5 %iger methylalkoh. Lsg. *Tr.*

N. Schoorl. Die Ureïde, die sich von Zuckern ableiten [3]). — Von anderer Seite war versucht worden, etwaigen im Harn enthaltenen Milchzucker durch den kristallisierten Dibenzaldulcit nachzuweisen. Zu diesem Zweck war mit Milchzucker versetzter Harn in Ggw. von HCl erhitzt und der invertierte Zucker nach der Reduktion mittels NaHg mit C_6H_5COH und HCl behandelt worden. Ein etwaiges Gemisch der Benzalverbb. des Dulcits und des Sorbits hätte sich mittels Chlf. trennen lassen. Der beabsichtigte Versuch blieb ungewiß. Um nun festzustellen, ob die durch Inversion unter der Einw. von HCl entstandenen Zucker mit Harnstoff in Verb. treten und so der reduzierenden Wirkung des NaHg entgangen sind, ließ Vf. *Glucose* auf *Harnstoff* in Ggw. verd. Säuren bei gewöhnlicher bzw. höherer Temperatur einwirken. Zu diesem

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 178—182. — [2]) Daselbst, S. 8. — [3]) Daselbst, S. 398—400.

Zwecke löste Vf. 10 g Glucose und 2,5 g Harnstoff in 50 ccm 5%iger H_2SO_4 und bestimmte nach verschieden langem Stehen das Drehungsvermögen der Fl. Zu Beginn betrug z. B. dasselbe 20° 21′, nach 48 Stunden 17° 40′, nach 580 Stunden 7° 0′. Wird H_2SO_4 mit $BaCO_3$, die überschüssige Glucose durch Vergärung entfernt, so setzt die eingedampfte Fl. nach einiger Zeit eine neue *Verb.*, $C_6H_{12}O_5 . NCONH_2$, ab. Dieselbe wird aus verd. A. umkristallisiert, Smp. 206°, ll. in W., wl. in A., $[\alpha]_D$ — 23° in 1%iger Lsg. bei 15°. Beim Kochen der wäss. Lsg. bleibt die Drehung fast konstant, Erhitzen mit verd. Säuren macht sie positiv, d. h. die Rk. zwischen Glucose und Harnstoff ist auch umkehrbar. Dieser Glucoseharnstoff red. Fehlingsche Lsg., aber langsamer als reine Glucose. Mit *Phenylharnstoff* erhält man eine analoge *Verb.*, $C_6H_{12}O_5NCONH . C_6H_5$, Smp. 223°, $[\alpha]_D$ — 55° in 1%iger Lsg. Wie Glucose verhalten sich dem Harnstoff und dessen Derivaten gegenüber auch Milchzucker, Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose. *Tr.*

G. Halphen. Beitrag zur Analyse von zuckerhaltigen Stoffen [1]). — Raczkowski [2]) hat ein Verfahren empfohlen, um in einem Gemisch von *Saccharose, Glucose* und *Invertzucker* das Verhältnis der einzelnen Bestandteile, das Reduktionsvermögen, sowie die Ablenkung vor und nach der Inversion bestimmen zu können. Da man aber nach der Vorschrift des genannten Autors eine mehr oder weniger gefärbte Fl. erhält, welche die Polarisation erschwert, so hat Vf. das genannte Verfahren in folgender Weise abgeändert. Die zuckerhaltige Substanz (30 g) bringt man in einen Kolben (300 ccm) mit W. und $CaCO_3$ zusammen, schüttelt, gibt nach etwa 10 Minuten so viel neutrales essigsaures Blei hinzu, solange dieses Reagens noch eine Fällung zeigt, vermehrt die Menge des Bleiacetats dann noch um 3 bis 4 ccm, füllt auf 300 ccm auf, schüttelt und dekantiert nach dem Absitzen die geklärte Fl. durch ein trockenes Filter. Ein Teil dieser Fl. dient direkt zur Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten, ein anderer Teil zur Polarisation, ein dritter Teil wird invertiert, während man einen vierten Teil (50 ccm) bis auf 5 ccm einengt, dann unter Rühren eintrocknet und schließlich mit 0,5 ccm HCl und A. versetzt. Nach 1 bis 2 Stunden dekantiert man die klare Fl., wäscht mit A. und verfährt dann weiter nach den Angaben von Raczkowski. *Tr.*

Otto Schönrock. Über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur [3]). — Um eine Normalbestimmung des Hundertpunkts der Ventzkeschen Zuckerskala ausführen zu können, ist es nötig, daß man zunächst die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur genau ermittelt, zumal die bisherigen Arbeiten zu sehr verschiedenen Ergebnissen geführt haben. Die Versuche des Vfs. zeigen, daß in der Nähe von 20° sich $[\alpha]$ linear mit t ändert. Man kann also die Abhängigkeit der spez. Drehung von der Temperatur durch die Formel $[\alpha]_t = [\alpha]_D [1 - \delta (t - 20)]$ ausdrücken. Der Temperaturkoëffizient δ ist positiv, d. h. $[\alpha]$ nimmt mit wachsendem t ab. Für Natriumlicht bei Temperaturen zwischen 10 und 32° wurde δ für nahezu normale Lsgg. ermittelt. Derselbe beträgt bei 20°

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **12**, 12—14. — [2]) Monit. scientif. [4] **10**, 19; vgl. JB. f. 1896, S. 2272. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 87—107.

$\delta = 0{,}000217 \pm 0{,}000009$. Ob man als Faktor von δ $[\alpha]_{17,5}$ oder $[\alpha]_{20}$ einführen will, ist bei der geringen Veränderlichkeit gleichgültig. Es ist für Zuckerlsgg., deren Konz. annähernd $c = 26$ ist, bei Temperaturen t zwischen 10 und 32°:

$$[\alpha]_t^D = \frac{100 \,.\, \alpha_t^D}{l_t p \,.\, d_t} = \frac{100 \,.\, \alpha_t^D}{l_t c_t} = [\alpha]_{20}^D - [\alpha]_{20}^D \,.\, 0{,}000217 \,.\, (t - 20).$$ *Tr.*

J. Katz. Vereinfachung der quantitativen Zuckerbestimmung nach Allihn[1]). — Es handelt sich hierbei um die von Pflüger, sowie auch von Freyer empfohlene Vereinfachung, direkt das Cu_2O zur Wägung zu bringen. Vf. teilt eine Tabelle mit, bei der man aus der Cu_2O-Menge sofort die Zuckermenge ablesen kann. *Tr.*

Utz. Quantitative Zuckerbestimmung der Zuckerarten mittels Fehlingscher Lösung[2]). — Vf. bespricht die verschiedenen zur Zuckerbestimmung benutzten Methoden. Die Titration mittels Fehlingscher Lsg. ist umständlich, läßt sich daher besser durch die Allihnsche gewichtsanalytische Methode ersetzen. Als eine zeitersparende Modifikation dieser Allihnschen Methode ist diejenige von Fahrnsteiner anzusehen, bei der das Kupferreduktionsprod. durch 3 bis 4 Minuten langes Erhitzen im Luftstrom in CuO verwandelt und als solches gewogen wird. Lehmann löst das Cu_2O in heißer HNO_3, beseitigt mittels Harnstoff N_2O_3 und bestimmt Cu titrimetrisch. Nach de Haën wird die saure Cu-Lsg. mit JK versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert $[Cu(NO_3)_2 + 2\,JK = CuJ + J + 2\,NO_3K]$. Bei reichlicher Zuckermenge bestimmt man den Cu-Gehalt nicht im ausgefällten Cu_2O, sondern das nicht red. Cu in einem aliquoten Teile des Filtrats von Cu_2O. Zu dieser letztgenannten Methode gibt Vf. eine Modifikation. Er sammelt das Cu_2O, löst es in HNO_3 und behandelt dann die Cu-Lsg. wie oben. *Tr.*

P. Portier. Über die Glycolyse verschiedener Zucker[3]). — Die Glucose wird von aseptisch aufgesammeltem Blute vermindert und verschwindet vollständig mehr oder weniger rasch gemäß der Temperatur, bei der das Blut aufbewahrt wird. Vf. hat nun weiter geprüft, welches Schicksal andere Zuckerarten, die man dem Blut zufügt, erleiden. Es ergab sich, daß in Ggw. von Hunde- und Kaninchenblut *Galactose*, *Lävulose* und *Maltose* der Glycolyse unterliegen. *Saccharose*, *Lactose* und *Xylose* blieben unverändert. *Tr.*

E. Hédon. Über die Darmresorption von Zuckern[4]). — Vf. hat früher gezeigt, daß zwischen der diuretischen Wirksamkeit verschiedener Zuckerarten und ihren Mol.-Geww. eine Beziehung besteht. Vf. hat nun die Resorption verschiedener Zucker in 52%iger Lsg. studiert, um die Beziehung zwischen Resorption und Mol.-Gew. der Zuckerarten festzustellen. Die genannten Lsgg. wirken auf das Blut stark hypertonisch. Die geprüften Zuckerarten wurden bei Kaninchen in Darmschlingen eingeführt, und nach einer gewissen Zeit wurde die Menge des resorbierten Zuckers ermittelt. Die Intensität der Resorption wächst im umgekehrten Verhältnis zum Mol.-Gew. *Tr.*

---

[1]) Pharm. Zeitg. 45, 84—85. — [2]) Daselbst, S. 998—999. — [3]) Compt. rend. 131, 1217—1218. — [4]) Daselbst 130, 265—267.

F. Stolle. Zusammensetzung der finnischen Moosbeere[1]). — V
hat den aus dem Saft (D. 1,0373) der Moosbeere (Vaccinium oxycoccu
erhaltenen Zucker untersucht. Der von den Beeren abgepreßte S
wurde mit ammoniakalischem Bleiessig behandelt, überschüssiges
durch H_2S entfernt und die Zuckerlsg. nach Entfärbung mit Tierko
im Vakuum eingeengt. Der so erhaltene Zucker erwies sich als *Inve
zucker*. Der mit H_2S zerlegte Bleiniederschlag gab eine Lsg., die na
dem Entfärben mit Tierkohle und Eindicken einen sauren öligen Rüc
stand lieferte, der sich als *Glyoxylsäure* erwies. *Tr.*

C. Istrati und G. Oettinger. Über den reduzierenden und i
vertierbaren Zucker, welcher in den Maisstengeln enthalten ist[2]).
Vf. haben als Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten ähnlichen Inha
neue Versuche angestellt über den Gehalt des reduzierenden und i
vertierbaren Zuckers in den Stengeln von 16 verschiedenen, im Jahre 18
in Bukarest angebauten Maisarten, wobei nicht allein die Quantität d
Zuckerarten festgestellt wurde, sondern auch geprüft wurde, in welch
Stadium des Wachstums sich die größte Menge des gebildeten Zuck
vorfindet und welche Maissorte sich am besten dazu eignen würde,
Ersatz für die Zuckerrübe zu dienen. Es wurde festgestellt, daß d
Maissaft vor dem 70. Tage der Vegetation der Pflanze fast immer lin
drehend ist, und daß er von diesem Zeitabschnitt ab allmählich rech
drehend wird. Der Abhandlung sind ausführliche Tabellen über
Zus. des Maissaftes beigegeben. *Bsch.*

Ph. Chapelle. Eine neue Methode zur Bestimmung reduzieren
Zucker unter Anwendung einer Centrifuge[3]). — Vf. benutzt eine Fe
lingsche Lsg., die im Liter 35 g $CuSO_4$, 115 g NaOH, 70 g KOH u
92 g Weinsäure enthält. 25 ccm dieser Lsg. werden in einem gewogen
Reagenzrohr von etwa 55 ccm Fassungsraum in der Kälte mit einer z
völligen Reduktion des Kupfers nicht ausreichenden Menge Zuckerl
versetzt, zu genau 37,5 ccm aufgefüllt und in ein bei 108 bis 110°
$CaCl_2$-Bad eingestellt. Bis zum Kochen vergehen 3 bis 4 Minuten. M
hält danach bei *Dextrose* und *Invertzucker* 2 Minuten, bei *Milchzuck*
6 Minuten im Sieden. Das Rohr wird heiß centrifugiert, wobei sich d
Cu_2O so fest an die Glaswand legt, daß die Fl. ohne Verlust abgegoss
werden kann. Man läßt gut abtropfen, wäscht mit heißem destilliert
W. nach, indem man mit diesem nochmals centrifugiert. Dann gie
man das W. ab und trocknet das Rohr im Luftbade bei 150 bis 18
was 3 Minuten in Anspruch nimmt. Parallelbestimmungen stimm
selten schlechter als auf 0,5 mg Cu_2O. Da die Röhrchen durch d
starke Alkali angegriffen werden, sind sie stets neu zu tarieren. Zwisch
der Menge des red. Zuckers (x) und dem gewogenen Cu_2O (y) beste
folgende Gleichung: $y = Ax^2 + Bx + C$. Für Dextrose wurde g
funden $y = -0{,}0025\,x^2 + 2{,}35\,x + 3{,}5$; für Invertzucker auf Roh
zucker berechnet $y = -0{,}0025\,x^2 + 2{,}40\,x + 2{,}5$; für Milchzuck
$y = -0{,}0025\,x^2 + 1{,}435 + 6{,}8$. Eine Tabelle gibt die dem g
fundenen Gew. Cu_2O entsprechenden Mengen Dextrose, Invertzuck

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 609—610; Ref. Chem. Centr. 71,
343. — [2]) Bull. Roumaine 8, 325—351; Ref. Chem. Centr. 71, I, 43. — [3]) A
Chim. anal. appl. 5, 41—45, 86—88 u. 140—145; Ref. Chem. Centr. 71, I, 6
878 u. 1108.

Rohrzucker und Milchzucker von 5 zu 5 mg an. — Bei Anwendung seiner Methode klärt Vf. die zu fällenden Fll., wie Milch, Magensaft, Wein, Harn usw., dadurch, daß er eine genügende Menge Bleiessig und unmittelbar darauf, ohne zu filtrieren, eine entsprechende Menge Natriumsulfat zugibt, zu einem bestimmten Vol. auffüllt, schüttelt und filtriert. — Bei Ggw. mehrerer reduzierender Zuckerarten ist die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Cu_2O nicht gleich der Summe der Mengen, welche jeder Zucker für sich allein reduzieren würde. Die auf jede Zuckerart kommende Menge Cu_2O ermittelt man mit Hilfe eines Faktors $\frac{Cu_2O}{Zucker}$. Dieser mit *k* bezeichnete Faktor hängt ab von der Zuckerart und der Menge des ausgeschiedenen Cu_2O. Eine Tabelle gibt die Werte für *k* von 20 bis 250 mg Cu_2O und für *Traubenzucker*, *Invertzucker*, invertierten *Rohrzucker* und *Milchzucker* an. Vf. führt an je einem Beispiele die Bestimmung je zweier dieser Zucker nebeneinander durch. Trauben-, Rohr- und Milchzucker konnten noch nicht nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Auch die Bestimmung der Zuckerarten mit Hilfe von Quecksilberlsgg. ist bei Gebrauch der Centrifuge einfach durchführbar. Beim Trocknen ist aber genau auf die Temperatur zu achten, da *ober*halb 150° merklich Hg flüchtig ist. Vf. benutzt eine Lsg. von 22,7 g HgJ_2, 40 g KJ und 100 g reinem KOH im Liter. 25 ccm dieser Lsg. und die nötige Zuckermenge werden auf 37,5 ccm gebracht und im $CaCl_2$-Bade schnell zum Sieden erhitzt, 2 Minuten im Sieden erhalten, sofort centrifugiert, durch Dekantieren gewaschen und getrocknet. Als Werte für die Gleichung $y = Ax^2 + Bx + C$ hat Vf. gefunden für Invertzucker $y = 0{,}0085\,x^2 + 3{,}75\,x + 4{,}3$; für Traubenzucker $y = 0{,}005\,x^2 + 2{,}8\,x + 8$. Rohrzucker red. diese abgeänderte Sachssesche Lsg. an und für sich sehr merklich. *Bsch.*

Carl Neuberg. Über Löslichkeitsverhältnisse von Osazonen [1]). — Vf. wies darauf hin, daß die Isolierung von *Kohlehydraten* aus den verschiedensten Organen des Tierkörpers oft auf Schwierigkeiten stößt, da bei ihrer Fällung in Form ihrer *Osazone* die Ausbeuten auffallend gering sind. Er fand die Ursache dieser Verminderung der Osazonausbeute in dem Gehalt der aus dem Organismus stammenden Fll. an osazonlösenden Stickstoffderivaten. Er zeigte, daß, während NH_3 und $H_2N{-}NH_3(OH)$ nur geringe Lösungsfähigkeit besitzen, diese sofort bei der Substitution eines H-Atoms der Stickstoffbase durch organische Radikale steigt. In der aliphatischen Reihe wächst das Lösungsvermögen mit der Zahl der Substituenten. Trimethylamin l. mehr Osazon als Dimethylamin und dieses wieder mehr als Monomethylamin. Ebenso verhalten sich Äthylhydrazin und Hydrazinhydrat zueinander. In der aromatischen Reihe macht sich dieser Einfluß der Zahl der eingetretenen Radikale nicht geltend, wohl aber ist hier die Lösungsfähigkeit im Vergleich zur aliphatischen Reihe sehr vergrößert. Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin einerseits und Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin andererseits nehmen annähernd gleich große Mengen Osazon auf. In beiden Reihen, der aliphatischen wie aromatischen, verhalten

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 274—280.

sich die Homologen so wie die niedrigsten Glieder. Auch die Deriva des fünfwertigen N verhalten sich durchaus den genannten Verbb. äh lich. Eine besonders große Aufnahmefähigkeit für Osazone besitzen d cyklischen Amine und ihre Derivate. Auch die Amidosäuren, wie Gl cocoll, Alanin, Leucin, Tyrosin und die Hippursäure, ferner Säureamiđ wie Formamid und Acetamid, sowie Senföle und Nitrile (Acetonitr Milchsäurenitril, Benzonitril, Benzylcyanid, Allylsenföl und Phenylsenfö nehmen sämtlich nicht unerhebliche Mengen Osazon auf. Schließli verhalten sich ebenso wie die erwähnten Stickstoffderivate auch alko Lsgg. ihnen nahestehender Verbb. So nehmen alkoh. Lsgg. von I phenylamin, Benzidin, α- und β-Naphtylamin, p-Bromphenylhydrazin us mehr Osazon auf, als ihrem Alkoholgehalt entspricht. *Wt.*

Gabriel Bertrand. Über die Oxydation des Erythrits dur Sorbosebakterie, Bildung eines neuen Zuckers, der Erythrulose [1]). Wie Vf. früher [2]) gezeigt, entwickelt sich Sorbosebakterie auf Kost des in einer Hefeabkochung gelösten Erythrits, der O aus der Lu bindet. Infolgedessen bildet sich in der Fl. ein neuer reduzierend Zucker, $CH_2OH(CHOH)_2.CH_2OH + O = H_2O + CH_2OH.CO.CH.O$ $.CH_2OH$. Für diesen Zucker schlägt Vf. die Bezeichnung *Erythrulo* vor. Ist die Umwandlung des Erythrits erfolgt, wozu einige Woch Zeit erforderlich sind, so sättigt man die Fl. mit Barytwasser, damp im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in absolutem A. auf, fügt 2 V trockenen Ä. hinzu; die Fällung behandelt man von neuem mit A. u Ä. und verdampft schließlich die vereinigten und filtrierten Lsgg. Vakuum. Hierbei resultiert die Erythrulose als strohgelber, nicht k stallisierender Sirup, der in der Kälte Fehlingsche Lsg. red., sich absolutem A. löst und sich mit $NaHSO_3$ verbindet. In wäss. Lsg. dieser Zucker rechtsdrehend, das Drehungsvermögen erhöht sich bei Stehen, rascher beim Erhitzen der Lsg. Erythrulose ist nicht vergärba In sehr wenig W. gelöst, verbindet sich der Zucker mit Hydrazine besser in verd. Essigsäure in der Wärme. *Phenylerythrulosazo* $C_{16}H_{18}O_2N_4$, l. in Bzl., ll. in Aceton, A., kristallisiert aus wäss. Aceto Smp. 174°; *p-Bromphenylerythrulosazon*, $C_{16}H_{16}O_2N_4Br_2$, Smp. 194 1 195°. Gegen Br in Ggw. von W. ist Erythrulose sehr beständig.

Gabriel Bertrand. Über die Wasserstoffanlagerung an Erythr lose und Bereitung eines neuen Erythrits, d-Erythrit [3]). — Die bei Ein von Sorbosebakterie auf Erythrit entstehende *Erythrulose*, $CH_2OH.C$ $.CH(OH).CH_2OH$, mußte durch Anlagerung von 2 H Veranlassung z Entstehung von zwei stereoisomeren Erythriten geben, von denen d eine inaktiv und mit dem natürlichen Erythrit identisch sein müßte, d andere müßte optisch-aktiv sein und würde einen bisher noch unbekannt Erythrit darstellen. Behufs der Überführung der Erythrulose in Eryth red. Vf. die sirupöse, aus der $NaHSO_3$-Verb. isolierte Erythrulose wäss. Lsg. mit $2^1/_2$ %igem Na-Amalgam, indem er von Zeit zu Zeit n H_2SO_4 die Fl. neutralisierte und durch Kühlen des Gefäßes dafür sorg daß die Temperatur 30° nicht überschritten wurde. Nach vollendet Reduktion dekantiert man die Fl. vom Hg, neutralisiert genau, fä

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1330—1333. — [2]) Daselbst **126**, 762; vgl. JB. f. 18 S. 930. — [3]) Compt. rend. **130**, 1472—1475.

Na_2SO_4 mit A., filtriert und destilliert das Filtrat im Vakuum. Man erhält so einen Sirup, der die beiden Erythrite enthält, von denen der eine durch Impfen mit gewöhnlichem Erythrit zur Abscheidung gebracht wird und in seinen Eigenschaften dem *i-Erythrit* (Smp. 120°) entspricht. Der zweite, leichter lösliche *Erythrit* kann nur als Acetal abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke gibt man zu den konz. Mutterlaugen vom i-Erythrit Benzaldehyd und verd. H_2SO_4, saugt das kristallinisch abgeschiedene Acetal ab und zers. es durch Erhitzen mit Wasserdampf in Ggw. von H_2SO_4, die 5 Proz. C_6H_5COH enthält. Geht bei der Dest. kein Aldehyd mehr über, so fällt man H_2SO_4 mit Baryt und verdampft die filtrierte Fl. Der neue *d-Erythrit* ist erst sirupös und erstarrt zu einer seideglänzenden, strahligen Masse. Feine Nadeln (aus A.), Smp. 88 bis 89°, $[\alpha]_D$ — 4° 46′. Große rhomboëdrische Prismen (aus W.). Die aus dem Erythrit durch Sorbosebakterie entstehende Erythrulose ist demnach eine d-Verb. *Tr.*

Gabriel Bertrand. Über die Oxydation des Erythrits durch Sorbosebakterie, Bildung zweier neuer Zucker, der d-Erythrulose und des d-Erythrits [1]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist an anderer Stelle [2]) schon besprochen. *Tr.*

P. Bergell und F. Blumenthal. Über die Isolierung der Pentose und Methylpentose [3]). — Um *Pentosen* im Harn nachzuweisen, dampft man mehrere Liter nach schwachem Ansäuern mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade stark ein (auf etwa 300 ccm), entfärbt den Rückstand möglichst mit Tierkohle und setzt Barytwasser bis zur schwach alkalischen Rk. hinzu. Durch Vermischen des Filtrats mit dem doppelten Vol. A. fällt ein Niederschlag aus, welcher *Baryumdipentosat*, $(C_5H_{10}O_3)_2BaO$, *ist* (Ba berechnet 30,24 Proz.). Die so aus Harn dargestellte Pentose erwies sich als optisch inaktiv. Die Darst. der Ba-Verb. der Pentose ermöglicht zugleich die Trennung von der *Methylpentose*, welche keine in A. schwer l. Ba-Verb. liefert. Die Abscheidung der Pentose auf obige Weise gelingt nur, wenn im Harn mindestens 1,5 Proz. Pentose vorhanden ist. Bei geringerem Gehalt setzt man Traubenzucker hinzu, dessen Ba-Verb. die Pentose mit niederschlägt. *Bsch.*

E. Votoček. Über die Rhodeose, einen neuen Zucker aus der Reihe der Methylpentosen [4]). — Vf. erhielt aus Convulvin neben Glucose eine *neue Methylpentose*, und zwar im mol. Verhältnis 1 : 2, welche er *Rhodeose* nannte. Da dieselbe nicht vergärbar ist, so kann sie durch Gärung von der Glucose getrennt werden. Sie kristallisiert, aus dem *Methylphenylhydrazon* frei gemacht, in Nadeln, ll. in W. $[\alpha]_D$ = etwa + 36°. *Phenylosazon*, gelbe Nadeln, Smp. 170°. *Diphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, weiße Nadeln aus A., Smp. 199°. Versuche, eine dem Chinovit entsprechende *Äthylverb. der Methylpentose* darzustellen, lieferten nur geringe Ausbeuten. $[\alpha]_D$ = etwa + 30°, während beim Chinovit $[\alpha]_D$ + 78,1 beträgt. *Bsch.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 681—686. — [2]) Compt. rend. 130, 1330—1333 u. 1472—1475; vgl. die vorstehenden Referate. — [3]) Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann), physiol. Abt., 1900, S. 155—158; Ref. Chem. Centr. 71, I, 518. — [4]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 24, 248—257; Ref. Chem. Centr. 71, I, 803.

Carl Neuberg. Über die Harnpentose, ein optisch inaktive natürlich vorkommendes Kohlehydrat[1]). — Vf. stellte verschieden Derivate der von E. Salkowski[2]) aufgefundenen *Harnpentose* dar un wies nach, daß dieselbe die *inaktive*, *racemische Arabinose* darstell *Harnpentose*, $C_5H_{10}O_5$, feine, weiße Prismen und Nadeln oder zu harte Drusen vereinigte Kristallaggregate von rein süßem Geschmack, Sm 163 bis 164° (korr.). Sie wird durch Hefe nicht vergoren, liefert bei Erhitzen über den Smp. oder beim Erwärmen mit HCl Furfurol, gib die Tollenssche Phloroglucin- und Orcinrk., wird von fixen Alkalie in der Wärme schnell zers. und red. Fehlingsche Lsg., alkalische H und ammoniakalische Ag-Lsg. *Diphenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_4O_4$, au langgestreckten Nädelchen bestehende, blendend weiße Kristallmass unl. in kaltem W. und A., Ä. und CS_2, etwas l. in sd. Bzl., Chlf., ll. i Eisessig und Pyridin, Smp. 206°. *Osazon*, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, voluminös gelbe Masse, Smp. 166 bis 168°. *Amylmercaptal*, $C_5H_{10}O_4(SC_5H_{11})$ sehr glänzende, verfilzte, weiße Nadeln, ziemlich l. in w. W. und A., w in Ä., Smp. zwischen 125 und 130°. *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}BrN_2O$ feine weiße Nadeln, ll. in Pyridin, schwer l. in W., A., Chlf., Bzl., Ä CS_2, Smp. 160°. *p-Bromphenylosazon*, $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_3$, hellgelbes Kristal pulver, Smp. 200 bis 202°. *Benzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, schwac gelb gefärbte Nadeln, sll. in Pyridin, l. in sd. A., Chlf., W., schwer l. i Bzl., kaum l. in Ä., Smp. 185°. *Methylphenylhydrazon*, glänzende Nadel oder sechseckige Plättchen, ll. in W., Pyridin und w. A., schwer l. i kaltem A., etwas l. in Chlf., kaum l. in CS_2, Bzl., Smp. 173°. Alle hie beschriebenen Verbb. sind optisch inaktiv. Zum Vergleich mit den hie beschriebenen Verbb. der r-Arabinose wurden noch folgende Verbb. de l-Arabinose dargestellt: *l-Arabinoseamylmercaptal*, $C_{15}H_{32}S_2O_4$, gleich ganz dem Amylmercaptal der r-Arabinose, Smp. 132 bis 134°. *l-Arabinose diphenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_4O_4$, kristallisiert in etwas kleineren Forme wie das oben beschriebene r-Diphenylhydrazon, Smp. 218°. *Wt.*

E. Salkowski. Über die Gärung der Pentosen[3]). — Vf. wie durch mit *l-Arabinose* und *l-Xylose* angestellte Versuche nach, daß di bei der Gärung derselben sich bildende flüchtige fette Säure *Essigsäur* ist. Daneben wurde noch die Bildung von *Bernsteinsäure* nachgewiesen Im weiteren zog Vf. aus seinen Versuchen den Schluß, daß die *Arabinos* unter geeigneten Bedingungen durch Gärung *Äthylalkohol* liefern kann Ob der *Xylose* diese Fähigkeit unter allen Umständen abgeht, ist da gegen noch nicht sicher erwiesen. *Wt.*

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. S. Remington. Über die Ver dauung und Assimilation von Pentosen und Furfuroiden[4]). — Die Arbei enthält eine Zusammenstellung der Untersuchungen über Pentosane Vf. wiederholt seine an früherer Stelle[5]) bereits ausgesprochenen An sichten betreffs der *Furfuroide*, das sind Furfurol gebende Substanzen welche im hydrolysierten Zustande nahezu vollständig assimiliert un verdaut werden sollen. *Bsch.*

---

[1]) Ber. 33, 2243—2254. — [2]) Centralbl. f. med. Wissensch. 1892, Nr. 1 u. 35; JB. f. 1892, S. 2228. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 478—49 — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 630—634. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 1 307—310.

S. Bey. Zur physiologischen Chemie der Pentosen und Methylpentosen [1]). — Vf. beschreibt die Verbb. der *Xylose* und *Arabinose* mit den alkalischen Erden. Aus alkoh. Lsgg. von Xylose entsteht bei geeigneter Konz. durch heiß gesättigte Lsg. von $Ba(OH)_2$ ein amorpher, weißer Niederschlag, dessen Zus. annähernd $(C_5H_{10}O_5)_2BaO$ ist. Versuche, baryumreichere bzw. -ärmere Verbb. von Xylose herzustellen, waren ohne Resultat. Die *Xylose* nimmt also der Glycose, Fructose, Saccharose und dem Milchzucker gegenüber in dieser Hinsicht eine Ausnahmestellung ein. Auf gleiche Weise wie das *Baryumdixylosat* wurde das *Strontiumdixylosat* gewonnen. Die Sr-Verb. wird beim Aufbewahren rötlichgelb, während die Ba-Verb. sich kanariengelb färbt. Das *Calciumdixylosat* ist durch A. in verd. Lsgg. (bis 30 Proz.) nicht fällbar. Beide Pentosen, Arabinose und Xylose, verhalten sich in diesem Falle wie die Glycose und Saccharose. *Baryumdiarabinosat* und *Strontiumdiarabinosat* wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt, sind aber leicht zersetzlich. Die Baryumpentosate werden durch CO_2 völlig zers., während die entsprechenden Saccharate bis auf 3 bis 5 Proz. unzers. bleiben. Eine weitere Frage war, ob es möglich ist, die Pentosen im Harn durch Überführung in Baryumdipentosate auszuscheiden bzw. zu bestimmen. Die Abscheidung und Identifizierung derselben gelingt zwar, dagegen eignet sich das Verfahren nicht zur quantitativen Bestimmung der Pentosen, wenn man den Harn uneingedampft verwendet. Engt man jedoch denselben so weit ein, daß sein Pentosengehalt 2 bis 3 Proz. beträgt, so erhält man Baryumdipentosat beim Fällen mit dem doppelten Vol. A., und zwar über 92 Proz. der Theorie. Vf. empfiehlt trotzdem die Methode zur quantitativen Bestimmung nicht. *Rhamnose* gibt unter keinen Verhältnissen eine durch A. fällbare Ba-Verb. Infolgedessen kann man auf diese Weise die Pentosen von der Methylpentose trennen. Unmöglich ist es, mit der Orcin- oder Phloroglucinrk. Rhamnose in Ggw. von auch verhältnismäßig wenig Xylose nachzuweisen. Handelt es sich um Bestimmung von Xylose neben Rhamnose, so ermittelt man den Reduktionswert beider Zuckerarten, fällt die Pentose mit $Ba(OH)_2$ und bestimmt im Filtrat nach Fällung des Ba und Entfernung des A. die *nur* durch Rhamnose bedingte Reduktion. Der so erhaltene Wert ist für Rhamnose 1 bis 2 Proz. zu hoch. *Bsch.*

A. Münch. Über das Verhalten einiger künstlicher Hexosen im Tierkörper [2]). — Vf. hat das Schicksal einiger künstlich dargestellter Hexosen, der *Formose*, *Methose* und des *β-Methylglycosids*, im Organismus zu erforschen gesucht, indem er klarzulegen suchte, in welchem Maße die *Formose*, *Methose* und das *β-Methylglycosid* vom Organismus utilisiert werden, d. h. ob sie in demselben, ebenso wie die natürlichen Kohlehydrate, verbrennen und in welchem Maße diese künstlich erhaltenen Kohlehydrate Glycogenbildner sein können. Die an Kaninchen mit *Formose* angestellten Versuche ergaben, daß etwa 71,5 Proz. von der gesamten injizierten Formosemenge sich unverändert im Harn wiederfinden, wenn dieselbe in die V. jugularis des Kaninchens injiziert wird. Die Einführung der *Formose* in die V. mesenterica ruft bei dem

---

[1]) Zeitschr. klin. Med. 39, 305—312; Ref. Chem. Centr. 71, I, 803. —
[2]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 493—516.

Kaninchen eine zeitweilige Glycosurie hervor; die Menge der dabei im Harn gefundenen Glycose entspricht der Menge der eingeführten Formose. Bei Einführung der *Formose* in den Magen des Kaninchens erscheint dieselbe im Harn im unveränderten Zustande. Die *Formose* kann als Material für die Bildung und Anhäufung des Glycogens in der Leber dienen. Die Verdauungsfermente verändern die Formose nicht. Die *Formose* kann im Organismus vermittelst des Glycogens in Glycose übergehen. Die *Methose* und das *β-Methylglycosid* verhielten sich der Formose ganz analog. *Wt.*

H. Jackson. Bildung von α- und β-Acrose aus Glycolaldehyd[1]. — Läßt man eine 3%ige wäss. Lsg. von Glycolaldehyd mit einer 1%igen Na_2CO_3-Lsg. 15 Stunden bei 0° stehen, so hat die reduzierende Kraft, welche die Aldehydlsg. eingangs auf kalte Fehlingsche Lsg. ausübte, abgenommen. Neutralisiert man nun die Lsg. mit Essigsäure und erhitzt auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazinacetat, so erhält man ein Osazonprod., aus dem sich *Tetrosazon* und α- und *β-Acrosazon* vom Smp. 208 bzw. 158° isolieren lassen. Läßt man das obige Gemisch 6 Tage bei 0° stehen, so ist das Reduktionsvermögen gegen kalte Fehlingsche Lsg. so gut wie verschwunden, und man erhält neben Spuren von Tetrosazon fast ausschließlich α- und β-Acrosazon. *Bsch.*

G. B. Frankforter. Chemische Untersuchung von Astragalus caryocarpus[2]. — Die unreife Frucht von Astragalus caryocarpus besitzt einen bitteren, wahrscheinlich von einem Alkaloid herrührenden Geschmack. Die reife Frucht hingegen hat einen süßen Geschmack, der durch ein Kohlehydrat veranlaßt wird. Als Vf. das Kohlehydrat aus dem ausgepreßten Safte mittels Natriumsulfit und Bleiessig in reinem Zustande zu isolieren versuchte, zers. sich die gewonnene wäss. Lsg. schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade. Als die Versuche mit größeren Mengen Fruchtsaft wiederholt wurden, statt Bleiessig aber $Al(OH)_3$ angewandt wurde, resultierte ein graues, hygroskopisches Pulver, das Fehlingsche Lsg. red., Smp. 95 bis 98°, $[\alpha]_D + 38{,}5°$. Nach der Analyse scheint eine Disaccharose, für welche Vf. den Namen „*Astragalose*“ wählt, vorzuliegen. Die Analyse des bei 186 bis 188° schm. Phenylhydrazons spricht für das Hydrazon einer Hexose. Das Drehungsvermögen des Zuckers ändert sich leicht. Chlf. entzieht dem Pflanzenextrakt eine N-haltige, Alkaloidrkk. gebende Substanz. Die Menge des kristallisierten Alkaloids, dem noch etwas amorphe Verunreinigung anhaftete, war für eine Analyse zu gering. *Tr.*

J. Šebor. Über die Kohlehydrate des Caragheenmooses[3]. — Die Alge Chondrus crispus gab bei der Oxydation 23,4 Proz. Schleimsäure, entsprechend 29,6 Proz. *Galactose*, und beim Destillieren mit 12%iger HCl 1,2 Proz. Furol, entsprechend 2,5 Proz. Pentosen. Wird das Moos 1 Stunde mit W. erwärmt und die gelatinöse Masse ausgepreßt, so fällt A. den Schleim als amorphes, gelblichbraunes Pulver, das mit W. gelatinös aufquillt, durch Jod braun gefärbt wird und neben Eiweißstoffen und Salzen den Zellinhalt der Alge ausmacht. Der Schleim gibt, auf

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 129—133. — [2]) Amer. J. Pharm. 72, 320—325; Ref. Chem. Centr. 71, II, 484. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 3, 441—444; Ref. Chem. Centr. 71, II, 846—847.

aschefreie Trockensubstanz berechnet, etwa 41,9 Proz. Galactose (= 37,8 Proz. Galactan) und 4,1 Proz. Pentose (= 3,6 Proz. Pentosane). Bei der Hydrolyse der Alge mit H_2SO_4 (0,5%ig) resultierten *Galactose, d-Glucose* und *Fructose*, während Arabinose und Xylose weder isoliert noch nachgewiesen werden konnten. Der Schleim scheint somit ein kompliziertes, aus den drei genannten Zuckern gebildetes Kohlehydrat zu sein, das vermutlich durch etwas Xylan verunreinigt ist. Möglicherweise liegt ein der Stärke ähnlicher pflanzlicher Reservestoff von hohem Mol.-Gew. vor. *Tr.*

E. Votoček und V. Frič. Die Zuckerbestandteile des Xanthorhamnins und Quercitrins[1]). — Gleichzeitig mit Charles und Georges Tanret[2]), aber unabhängig von diesen, haben Vff. erkannt, daß *Xanthorhamnin* neben *Rhamnose* noch *Galactose* enthält. Der Gehalt an Methylpentose (Rhamnose) wurde durch Dest. mit 12%iger HCl bestimmt. Das mit H_2SO_4 hydrolysierte Glycosid gab die oben genannten Zuckerarten, von denen die Galactose durch ihr bei 196 bis 197° schm. Osazon identifiziert wurde, *Quercitrin* enthält neben Rhamnose keinen zweiten Zucker. *Tr.*

F. Dienert. Über die Gärung der Galactose und über die Anpassung der Hefe an diese Zuckerart[3]). — Vf. stellte reine *Galactose* nach Baus Vorschrift dar, nur nahm er zur Vergärung der Glucose in der Handelsgalactose nicht *Saccharomyces apiculatus*, sondern *Sacc. Ludwigii.* Der zu reinigende Zucker wurde in einem Extrakt von Malzkeimlingen, dem 1 Proz. Pepton und 1 Proz. Ammoniumphosphat zugesetzt war, mit der genannten Hefe zusammengebracht. Sacc. Ludwigii wurde in einer Extraktlsg. von Malzkeimlingen mit 1 Proz. Glucose gezüchtet. Die Resultate des Vfs. lassen sich dahin zusammenfassen: Galactose ist vergärbar, wie schon von Fischer, Thierfelder u. Bau konstatiert; die Gärung ist aber nur möglich, wenn die Hefe diesem Zucker angepaßt ist. Die Dauer der Anpassung ist bei den verschiedenen Hefen nicht gleich; sie ist lange bei den Lactosehefen. Von „angepaßter" Hefe wird Glucose etwa 1,6 mal so schnell vergoren als Galactose. Bei Darreichung anderer Zuckerarten verliert die angepaßte Hefe die Fähigkeit, wieder Galactose zu vergären. Die morphologischen Eigenschaften der Hefen haben keinen Einfluß auf die Anpassung. Gewisse wachstumhemmende Stoffe, wie *Borsäure, Toluol*, verhindern wohl die Anpassung, nicht aber die Vergärung der Glucose. Der A. ist der Gärung der Galactose schädlicher als der anderer Zuckerarten. Man kann bei einer Hefe den Verlust ihrer Zymase herbeiführen, sobald man sie in einem peptonreichen Medium züchtet. Eine solche Hefe verliert dann ihre Fähigkeit, sich der Galactose anzupassen, wenn man sie nicht in Ggw. von Glucose verjüngt. Vf. nimmt an, daß es nur eine einzige Zymase gibt, die sich während der Anpassung bilden kann und die die Zers. der Galactose bewirkt. *Bsch.*

Alexander Classen in Aachen. Verfahren zur Überführung der Holzfaser in Dextrose. [D. R.-P. Nr. 111868][4]). — Zerkleinertes Holz,

[1]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 25, 1—7; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1180. — [2]) Compt. rend. 129, 725; vgl. JB. f. 1899, S. 1267. — [3]) Ann. Inst. Pasteur 14, 139—189; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1033. — [4]) Patentbl. 21, 954.

Sägespäne usw. werden mit H_2SO_4 von 57° Bé unter Druck behandelt und dann in heißem W. ausgekocht. Die Ausbeute an Dextrose beträgt 40 Proz. des angewandten Holzes. *Oett.*

L. Lindet. Über die Anwesenheit von Dextrose und Lävulose in den Rübenblättern [1]). — Um den Mechanismus, der sich bei der Veränderung der reduzierenden Zucker in den Pflanzen abspielt, zu untersuchen, hat Vf. an Rübenblättern zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Vegetationsbedingungen die *Saccharose*, *Dextrose* und *Lävulose* bestimmt. Blattflächen und Blattstiele der Blätter wurden getrennt zerschnitten, zerrieben, der Saft wurde mit $HgSO_4$ geklärt und die verschiedenen Zucker nach den bekannten Methoden bestimmt. In den Fällen, wo man am Blatt oder einem seiner Teile eine aktive Bildung von Geweben annehmen muß, herrschte die Menge der Dextrose gegenüber derjenigen der Lävulose vor. Da, wo die Neubildung geringer ist oder wo das Blatt energischer atmet, verschwindet im Gegenteil die Dextrose rascher als die Lävulose. Wenn ein Rübenblatt im Dunkeln nachwächst, so geht die Saccharose allmählich in die Stengel, die Stiele, hierauf in die Blätter und wird da invertiert. Die Atmung der an der Luft befindlichen Organe ist dann schwach, Cellulosebildung tritt ein, und die Lävulosemenge ist geringer als diejenige der Dextrose. Analoge Resultate beobachtet man an jungen, im Lichte nachgewachsenen Blättern einer entblätterten Rübe, sowie bei kleinen Blättern am Samenträger. Hier scheint Lävulose speziell verbraucht zu werden. Die Blattflächen der Herzblätter enthalten im Verhältnis zur Dextrose weniger Lävulose als diejenigen der äußeren Blätter, gelbe Stiele zeigen weniger Lävulose als entwickeltere Stiele. Die Pflanzenzelle scheint jede der Zuckerarten zu verschiedenen Funktionen zu verwerten und ähnlich wie Hefe, mit der sie viel Analogie zeigt, zu wirken. *Tr.*

F. H. Storer. Sind in den Produkten der Hydrolyse des Holzes von Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden als Xylose und Dextrose? [2]). — Nach Vf. dürfte der Hauptreservestoff, aus dem im Frühjahr der Zucker im Safte der Bäume entsteht, Cellulose oder Hemicellulose sein. Zur Entscheidung dieser Frage hat Vf. Stammholz von Acer saccharum, Betula populifolia, sowie Baumwolle mit Säuren behandelt und die Lsgg. polarimetrisch, sowie gegen Fehlingsche Lsg. geprüft. Es ergab sich, daß bei Einw. von starker H_2SO_4 auf Cellulose und nachherigem Kochen mit verd. Säure neben *Dextrose* Zwischenprodd. entstehen, die anscheinend H_2SO_4-Verbb. darstellen, die nur durch wiederholtes Kochen mit Ca- oder Ba-Salzen zers. werden. Die in der hydrolysierten Fl. enthaltenen anorganischen Salze werden durch A. kristallinisch abgeschieden. Die Annahme, daß bei der Hydrolyse von Cellulose hauptsächlich Dextrose gebildet werde, ist nicht richtig, denn die Lsg. enthält noch andere reduzierende Zuckerarten, die mit Dextrose nicht identisch sind. Der in A. unl. Teil, den man für gewöhnlich für Dextrin hält, scheint eine Art Isomaltose zu sein, möglicherweise wird auch ein Teil der Dextrose in Dextroseanhydrid, das in A. unl. ist, verwandelt. Hierfür spricht wenigstens der Umstand, daß Dextrose bei

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 544—549; Ann. agronom. 1900, S. 103. — [2]) Bull. of the Bussey. Inst. 2, 437—467; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1068—1069.

analoger Behandlung mit 90%iger und 3,5%iger H_2SO_4 einen in A. unl. Teil liefert, der sich wie Dextrin aus Holz verhält. *Tr.*

Yukichi Osaka. Über die Birotation der d-Glucose[1]). — Nach Vf. läßt sich der Verlauf der Drehungsveränderung der folgenden Zuckerarten durch die Geschwindigkeitsformel für die Rk. erster Ordnung ausdrücken. Die bei etwa 20° ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergaben folgende Werte: *d-Fructose* 0,096, *Rhamnose* 0,039, *l-Arabinose* 0,031, *Fucose* 0,022, *l-Xylose* 0,022, *d-Galactose* 0,0102, *Maltose* 0,0072, *Milchzucker* 0,0046. Vf. hat nun den quantitativen Zusammenhang zwischen der Konz. der OH- und H-Ionen und der Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens von *d-Glucose* bestimmt. Nach E. Cohen ist d-Glucose eine schwache Säure, für die in der Lsg. das folgende Gleichgewicht stattfindet: $C_6H_{11}O_6Na + HOH \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + HONa$. Für die Dissoziationskonstante von d-Glucose fand Vf. $5,9 \times 10^{-13}$. Nach Trey wird durch d-Glucose die Leitfähigkeit der NaOH-Lsg. bedeutend verkleinert und diejenige von NH_3 vergrößert. Diese Erscheinung findet ihre Ursache in der sauren Natur der d-Glucose. Diese experimentellen Befunde von Trey bestätigt Vf. durch Berechnungen. Zur Ermittelung der Hydroxylionenkatalyse wurde das Verhalten von d-Glucose gegen NH_3 und NH_4Cl, sowie gegen Pyridin, Anilin, α-Picolin, Äthylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin studiert. Bei den Versuchen mit NH_3 und NH_4Cl war, abgesehen von Versuchen, bei denen NH_4Cl in relativ großer Menge zugegen war, die Geschwindigkeitskonstante innerhalb der Fehlergrenze der Konz. der OH-Ionen proportional. Bei den oben genannten schwachen Basen läßt sich die Dissoziationskonstante annähernd bestimmen. Bei den Diaminen steigt die zweite Affinitätsgröße mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen. Um den Einfluß der Säuren auf die Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens zu prüfen und hierdurch die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Konz. der Wasserstoffionen zu finden, hat Vf. Versuche mit HCl und HBr angestellt und gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante nicht der Konz. der H-Ionen, sondern deren Quadratwurzel proportional ist. Auch das Verhalten gegen Essigsäure und Propionsäure wurde untersucht, doch ließ sich nicht mit Sicherheit erkennen, ob eine wirkliche Verzögerung durch die beiden Säuren stattfindet. Im Gegensatz zu den OH-Ionen ist die katalytische Wirkung der H-Ionen viel kleiner. Ferner scheinen bei der katalytischen Wirkung der OH-Ionen Neutralsalze einen beschleunigenden Einfluß auszuüben, während ein solcher Einfluß der Neutralsalze bei der katalytischen Wirkung der H-Ionen sehr gering ist. *Tr.*

A. Bianchi. Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von *Dextrin*[2]). — Vf. hat mehrere Methoden zur Bestimmung von *Invert-* und *Traubenzucker* in Ggw. von *Dextrin* geprüft. Bei der Wileyschen Methode, bei der die Änderung des Drehungsvermögens der Lävulose bei verschiedenen Temperaturen verwertet wird, ist ein Gehalt der Handelsglucose an Maltose von ungünstigem Einfluß auf das Resultat.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 661—701. — [2]) Österr.-ung. Zeitschr. Zuck.-Ind. u. Landw. **29**, 515—520; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 822.

Die Methode von Sachsse, bei der man nach Soxhlet die verschiedenen Reduktionskoëffizienten von Lävulose und Glucose gegen Fehlingsche Lsg. und Sachssesche HgJ_2-Lsg. benutzt, ließ bei näherer Prüfung erkennen, daß die genannten Koëffizienten gegen Sachssesche Lsg. bei verschiedenen Konzz. sich für Glucose wenig, für Lävulose stark ändern. Das Verfahren von Lieben, bei dem Lävulose mit HCl zerstört und der reduzierende Zucker vor und nach der Behandlung bestimmt wird, ist unbrauchbar, da Dextrin reduzierende Stoffe bildet. Dextrin durch A. oder Baryt zu entfernen, gelang nicht. *Tr.*

Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr. Über einige Derivate des Traubenzuckers [1]). — Aus CH_3COBr und Traubenzucker erhält man *Acetobromglucose*, $C_6H_7Br.(OC_2H_3O)_4O$, gut kristallisierend, l. in Ligroin und Ä., Smp. 88 bis 89°, rechtsdrehend, red. sd. Fehlingsche Lsg. Methylalkoh. Lsg. gibt beim längeren Stehen β-Methylglucosid, analog gewinnt man die Äthylverb. Einw. von Ag_2CO_3 oder $AgNO_3$ liefert *Tetraacetyl-β-methylglucosid*, prächtige, bei 104 bis 105° schm. Kristalle, linksdrehend, red. Fehlingsche Lsg. nicht. *Tetraacetyläthylglucosid*, Smp. 105 bis 106°. Die beiden Tetraacetylverbb. werden durch NaOH verseift. Schüttelt man die Eisessiglsg. von Acetobromglucose mit Silberacetat, so entsteht *Pentaacetylglucose*, Smp. 130 bis 131°. Über die Einw. von Ag_2O, Ag_2CO_3, AgCN, $AgNO_3$ soll später berichtet werden. *Tr.*

Robert H. Smith und B. Tollens. Über Verbindungen der Fructose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fructose [2]). — Vff. stellten Verbb. der *d-Fructose (Lävulose)* mit $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2, $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrJ_2 und BaJ_2 dar. Die Art der Bindung der Fructose in diesen Salzen scheint der Bindung von Kristallwasser durch Salze nahe zu stehen. Beim Auflösen in W. scheinen diese Verbb. in die betreffenden Salze und Fructose zu zerfallen. Bei der Oxydation der Fructose mit HNO_3, D. 1,2, nach dem Vorgange von Kiliani [3]) wurde neben Oxalsäure und i-Weinsäure auch Glycolsäure erhalten. *Fructose-Bromcalcium*, $C_6H_{12}O_6 . CaBr_2 . 4H_2O$. schön weiße, kristallinische Masse, sll. in W., l. in A., unl. in Ä., zerfließt an der Luft, $[\alpha]_D = -36{,}54°$. *Fructose-Chlorcalcium*, $(C_6H_{12}O_6)_2CaCl_2 . 2H_2O$, $[\alpha]_D = -64{,}5°$. *Fructose-Jodcalcium*, $(C_6H_{12}O_6)_2CaJ_2 . 2H_2O$, harte, an der Luft zerfließliche Masse, $[\alpha]_D = -47{,}4°$. *Fructose-Chlorstrontium*, $(C_6H_{12}O_6)_2SrCl_2 . 3H_2O$, an der Luft beständige Kristallmasse. $[\alpha]_D = -57{,}6°$. *Fructose-Bromstrontium*, $(C_6H_{12}O_6)_2 . SrBr_2 . 3H_2O$, schöne durchsichtige, tafelförmige, an der Luft beständige Kristalle. $[\alpha]_D = -49{,}9°$. *Fructose-Jodstrontium*, $(C_6H_{12}O_6)_3 . (SrJ_2)_2 . 4H_2O$, harte Masse. *Fructose-Jodbaryum*, $(C_6H_{12}O_6)_2BaJ_2 . 2H_2O$, hübsche, an der Luft zerfließliche Kristalle. Mit $BaBr_2$ scheint die Fructose ebenfalls eine Verb. zu bilden, dagegen gelang es nicht, mit $BaCl_2$ eine Fructose-Verb. zu erhalten. *Wt.*

Otto Ruff und Gerhard Ollendorff. Abbau von d-Galactose und von Milchzucker (d-Lyxose und Galactoarabinose [4]). — Vff.

---

[1]) Sitzungsber. Bayer. Akad. d. Wiss. 1900, S. 103—105; Ref. Chem. Centr. 71, II, 179—180. — [2]) Ber. 33, 1277—1285. — [3]) Ann. Chem. 205, 163; vgl. JB. f. 1880, S. 1007. — [4]) Ber. 33, 1798—1810.

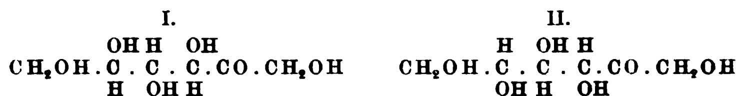
studierten die bei der Oxydation von *d-Galactose* und von *Milchzucker* entstehenden Prodd. Beide Zucker wurden zunächst in die entsprechenden Säuren, die *Galactonsäure* und *Lactobionsäure*, bzw. in deren Cd-Salze übergeführt und danach mit H_2O_2 und Eisensalz oxydiert. Aus der d-Galactose wurde auf solche Weise *d-Lyxose* erhalten, welche bei der Reduktion mit Na-Amalgam in möglichst neutral gehaltener Lsg. *d-Arabinose* lieferte. Ein *Methyllyxosid* zu erhalten gelang nicht. Bei der Oxydation des Milchzuckers wurde *Galactoarabinose* gewonnen, die bei der Hydrolyse *d-Arabinose* und *d-Galactose* lieferte. Die *Lactobionsäure* erwies sich als nicht identisch mit der Galactosidogluconsäure von Fischer und Beensch[1]). Schließlich ist noch zu erwähnen, daß sowohl bei der Galactonsäure, wie bei der Lactobionsäure stets *Glyoxalbenzylphenylosazon* als Nebenprod. bei der Darst. der Benzylphenylhydrazone der beiden Zucker erhalten wurde. *d-Lyxose*, $C_5H_{10}O_5$, wasserhelle, farblose, äußerst hygroskopische Kristalle, welche nach Messungen von A. Sachs dem monoklinen Kristallsystem angehören. 1 Tl. Lyxose löst sich in 37,97 Tln. absolutem A. *d-Lyxosebenzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4 . H_2O$, feine, weiße Nadeln, Smp. 116° aus 30%igem A., oder wasserfreie, harte Prismen, Smp. 128° (korr.) aus absolutem A., $[\alpha]_D = +26{,}39°$. *Osazon*, Smp. 160°. *Lyxonsäurelacton*, Smp. 113°. *d-Arabit*, harte Kristalle, Smp. 103° (korr.). *Galactoarabinose* wurde nicht kristallisiert erhalten. *Osazon der Galactoarabinose*, $C_{23}H_{30}N_4O_8$, ll. in A., l. in kaltem W., unl. in Ä., Smp. 236 bis 238°. *Benzylphenylhydrazon der Galactoarabinose*, $C_{24}H_{32}N_2O_9$, weißes Kristallpulver, l. in W., A., schwer l. in Aceton, Essigäther, unl. in Bzl., Toluol, P. Ä., Smp. 223° (korr.), $[\alpha]_D = -23{,}7°$. *Glyoxalbenzylphenylosazon*, $C_{28}H_{26}N_4$, hellgelbe Nadeln, Smp. 197,5°. *Wt.*

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. d- und l-Sorbose (ψ-Tagatose) und ihre Konfiguration[2]). — Vff. haben nach dem Verfahren von Bertrand durch Einw. von Bact. xylinum auf Sorbit die *Sorbose* in größerer Menge dargestellt. 200 g Sorbit gaben etwa 50 bis 60 g Sorbose. Für d-, l- und racemische Sorbose ergab sich derselbe Smp. 154°. Die D. wurde nach der Suspensionsmethode in einer Mischung von Chlf. und $CHBr_3$ bestimmt, betrug 1,612 bei 17°, bei der racemischen Verb. 1,638. d- und l-Sorbose zeigen gleiche Löslichkeit. 10 ccm der bei 17° gesättigten Lsg. enthalten in W. 5,5 g, in CH_3OH 0,13 g, in A. 0,025 g d-Sorbose, $[\alpha]_D$ — 42,7° in 4%iger Lsg., — 40,3° in 1%iger Lsg. l-Sorbose + 42,3° in 4%iger Lsg., + 40,1° in 1%iger Lsg. d-Sorbose und l-Sorbose kristallisieren im rhombischen System, 1,57 und 1,56 Maximalbrechungsindex, der optische Charakter ist positiv, optisch sind die beiden Sorbosen identisch. Die Dispersion der roten Strahlen ist geringer als diejenige der violetten. Die beiden *Sorbosazone*, die durch Umkristallisieren aus sd. W. gereinigt sind, zeigen denselben Smp., dieselbe Löslichkeit und ein gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen. Das aus *l-Gulose* bereitete *l-Gulosazon* ist mit l-Sorbosazon identisch. *Methyl-l-sorbosid* erhält man, wenn man l-Sorbose mit CH_3OH behandelt, der 1 bis 2 Proz. HCl-Gas

---

[1]) Ber. 27, 2484; JB. f. 1894, S. 1809 ff. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 1—11.

enthält, Smp. 119°, $[\alpha]_D$ + 88,5°. Vff. haben die beiden Sorbosen mittels NaHg in wäss., schwach alkalisch gehaltener, stark abgekühlter Lsg. red. Die aus gewöhnlicher Sorbose nach vollendeter Reduktion entstandenen Hexite wurden von Na_2SO_4 durch A. getrennt, die gemischten Hexite mit C_6H_5COH und H_2SO_4 oder HCl behandelt und die Dibenzalsorbite durch Aceton getrennt. *Dibenzal-d-sorbit* ist ll., *Tribenzal-d-idit* ist viel weniger l. Letztere Verb. entspricht in ihren Eigenschaften dem aus l-Idonsäure bereiteten Tribenzal-d-idit. Von den genannten Hexiten wurden mit Formalin und HCl die folgenden Verbb. dargestellt: *Triformal-d-sorbit*, Smp. 202°, $[\alpha]_D$ — 30° in 0,4%iger alkoh. Lsg. *Triformal-d-idit*, Smp. 262°, $[\alpha]_D$ — 8° in 0,2%iger Chlf.-Lsg. Die l-Sorbose gab bei der Reduktion und Umwandlung der entstandenen Hexite in Benzal- und Formalverbb. *Dibenzal-l-sorbit*, Smp. 160°, $[\alpha]_D$ — 28°, und *Tribenzal-d-idit* (identisch mit der aus l-Idonsäure dargestellten Verb.). Die Formalverbb. von l-Sorbit und l-Idit sind Antipoden der analogen erwähnten Verbb. Für *d-Sorbose* nehmen Vff. die Formel I, für *ψ-Tagatose* ebenso wie *l-Sorbose* die Formel II an:



Die d-Tagatose fassen Vff. als ein Zwischenprod. von d-Galactose und d-Sorbose auf. Unter dem Einfluß von Alkali geht l-Sorbose (ψ-Tagatose) in d-Galactose zum Teil über, umgekehrt gewöhnliche Sorbose in l-Galactose. Zum Schluß der Arbeit verweisen Vff. darauf, daß man jetzt folgende Reihen von 3 Hexosen (2 Aldosen und 1 Ketose) kennt, die dasselbe Osazon geben: d-, l-Glucose, Fructose, Mannose; d-, l-Gulose, Sorbose, Idose; d-Galactose, Tagatose, Talose. *Tr.*

J. H. Adriani. Über die Natur der inaktiven Sorbose [1]). — Um festzustellen, ob die *i-Sorbose* eine racemische Verb. ist und nicht etwa Mischkristalle darstellt, hat Vf. die Löslichkeitsverhältnisse und die optischen Eigenschaften von d- und i-Sorbose ermittelt. Eine gesättigte Lsg. von d-Sorbose in 85%igem A. bei 12,8° ergab eine Ablenkung, der $[\alpha]_D$ + 41,8° entspricht. 10 ccm von gesättigten Lsgg. enthielten 0,1713 g d-Sorbose, bzw. 0,1223 g i-Sorbose. Das optische Verhalten von Gemengen solcher Lsgg. spricht nach Versuchen des Vfs. dafür, daß i-Sorbose eine wahre racemische Verb. darstellt. *Tr.*

Robert H. Smith und B. Tollens. Untersuchungen über die Polarisation und die Reduktionskraft der Sorbose [2]). — Die von den Vffn. aus Vogelbeersaft durch Infizierung mit Bacterium xylinum Brown dargestellte *Sorbose* wurde entweder als Kristallpulver oder aber auch in schön weißen, großen Kristallen erhalten. Dieselbe zeigt sehr schön die für Fructose (Lävulose) charakteristische, rote Rk. mit Resorcin und HCl, dagegen bildet sie keine Kalkverb. wie die Fructose und auch keine den Verbb. der Fructose mit den Haloidsalzen der Metalle der alkalischen Erden analoge Verbb. Die schon von Tollens u. Wehmer [3])

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 183—185. — [2]) Ber. **33**, 1285—1293. — [3]) Ann. Chem. **243**, 320; JB. f. 1887, S. 2234 f.

erwähnte Überführung der *Sorbose* in Lävulinsäure durch Erhitzen mit HCl wurde von den Vffn. bestätigt gefunden. Die in bezug auf die Polarisation der *Sorbose* angestellten Versuche ergaben, daß die spez. Drehung der *Sorbose* mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und mit dem Steigen der Konz. zunimmt. Für 10%ige *Sorbose*-Lsgg. wurde die spez. Drehung bei 20^0 zu $-43{,}13^0$ und bei 30^0 zu $-42{,}93^0$ bestimmt. Die Untersuchung des Reduktionsvermögens der Sorbose Fehlingscher Lsg. gegenüber ergab, daß die *Sorbose* eine erheblich geringere Reduktionskraft besitzt wie die Glucose. *Wt.*

Th. R. Offer und S. Fränkel. Über das Verhalten des salzsauren Chitosamins im Tierkörper[1]). — Nach Verabreichung von salzsaurem *Chitosamin* zeigte der Harn des Hundes reduzierende Eigenschaften und war rechtsdrehend. Aus der Drehung wurde berechnet, daß nach Gaben von 10 bis 20 g per os etwa 20 Proz. des Chitosamins innerhalb der ersten 7 Stunden ausgeschieden werden. Nach Verlauf dieser Zeit war der Harn optisch-inaktiv. Ein ähnliches Resultat wurde nach subcutaner Injektion von Chitosaminchlorhydrat erzielt. Aus dem Harne des Versuchstieres ließ sich Chitosamin als Benzoat gewinnen. Auch der menschliche Harn red. und war rechtsdrehend nach Verabreichung von Chitosamin. *Bsch.*

Polysaccharide.

J. L. Baker und Th. H. Pope. Mannogalactan und Lävulomannan, zwei neue Polysaccharide[2]). — Die Vff. isolierten zwei neue Kohlehydrate, und zwar *Mannogalactan* aus *Strychnos potatorum* und *Lävulomannan* aus *Phytelephas macrocarpa.* Diese Kohlehydrate sind ziemlich beständig; bei ihrer Hydrolyse bildet sich aus ersterem *Galactose* und *Mannose*, aus letzterem *Mannose* und eine Zuckerart, die noch nicht rein erhalten werden konnte, aber aller Wahrscheinlichkeit nach *Lävulose* sein dürfte. Die Kohlehydrate geben keine J-Rk., auch konnten weder Acetylprodd., noch Phenylhydrazinverbb. erhalten werden. Zur Gewinnung des *Mannogalactans* werden die gepulverten Strychnosnüsse mit heißer verd. Alkalilauge extrahiert und die filtrierte Lsg. mit Fehlingscher Lsg. gefällt. Es entsteht ein Niederschlag von einem blauen Kupfersalz, das durch Säuren zerlegt wird. Aus der sauren Lsg. wird das Kohlehydrat durch A. niedergeschlagen. Schneeweißes, amorphes Pulver, ll. in kaltem W., sll. in heißem. Zus.: $C_6H_{10}O_5$. Spez. Drehung in W. $[\alpha]_D = +58{,}8^0$, was dem Verhältnis Galactose : Mannose $= 2:1$ entspricht. Auf das gleiche Verhältnis deutet die Oxydation mittels HNO_3 zu Schleimsäure hin. *Dibenzoylverb.*, $C_6H_8O_5(COC_6H_5)_2$. Amorph, l. in Bzl., A. und Eisessig. Ohne Smp. $[\alpha]_D$ in Eisesig $= +23^0$. Bei der Gewinnung von *Lävulomannan* wird wie oben verfahren, nur muß man, um Zers. zu vermeiden, mit *kalter* Alkalilauge die Phytelephasnüsse extrahieren. Die bei der Zers. des Kupfersalzes durch Säuren erhaltene Fl. setzt beim Stehen einen dicken, weißen Niederschlag ab,

[1]) Centralbl. f. Physiol. 13, 489—491; Ref. Chem. Centr. 71, I, 211. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 696—705.

der sich in heißem W. löst. Beim Kochen der Fl. scheidet sich dann das Lävulomannan unl. aus. Weißes amorphes Pulver, Zus.: $C_6H_{10}O_5$. $[\alpha]_D$ in verd. Alkali $= -44,1^0$. Nach Hydrolyse mit HCl ist die spez. Drehung $= + 9,5^0$, was dem Verhältnis von Mannose : Lävulose = 20 : 1 entspricht. Nach der Hydrazinmethode wurde bestimmt, daß mindestens 90 Proz. des Zuckergemisches Mannose ist. *Dibenzoylverb.*: $C_6H_8O_5(COC_6H_5)_2$, $[\alpha]_D = -74^0$ in Eisessig. Amorph, l. in Bzl. A. und Eisessig. *Bsch.*

Em. Bourquelot und J. Laurent. Über die Zusammensetzung des Eiweißes der Sankt Ignatius-Bohne und der Nux vomica [1]). — Die Samen der Pflanze aus der Familie der Strychneen, insbesondere die Samen von Strychnos Ignatii, Bergino und von Strychnos nux vomica, besitzen ein Eiweiß, dessen Konsistenz an das Albumin der Leguminosen erinnert [2]). — Aus der Untersuchung dieser Samen ergibt sich, daß ihre *Eiweißkörper* dieselben Kohlehydrate wie die der Leguminosen enthalten, d. h. ein Mannogalactan, oder vielmehr ein Gemisch von *Mannan* und *Galactan*. Hier ist aber die Menge des Galactans größer. Aus den beiden Samen kann man sehr leicht kristallisierte *Galactose* darstellen; sie liefern davon mehr als der Milchzucker, aus dem sie gewöhnlich dargestellt wurde. *P. R.*

Em. Bourquelot und J. Laurent. Über die Natur der Kohlehydrate der Ignatiusbohne und von Nux vomica [3]). — Aus einer früheren Untersuchung der Vff. [4]) geht hervor, daß die Reservekohlehydrate, welche den Hauptteil des Albumens der Ignatiusbohne und von Nux vomica ausmachen, bei der Hydrolyse *Mannose* und *Galactose* liefern. Diese Tatsache läßt sich in verschiedener Weise erklären: entweder entstehen diese Zuckerarten durch Hydrolyse eines Anhydrids (Mannogalactan) oder aus zwei gemischten Anhydriden (Mannan und Galactan) oder es liegen mehrere Mannane und Galactane mit verschiedenem Mol.-Gew. vor; in derselben Weise, wie Stärkekörner aus mehreren in verschiedener Weise kondensierten Kohlehydraten bestehen können. Die von den Vffn. ausgeführten Untersuchungen an der Ignatiusbohne scheinen mehr für die letztere Annahme zu sprechen. Bei den mit der Ignatiusbohne unternommenen Versuchen ließen Vff. in gleicher Zeit und bei gleicher Temperatur auf ein und dieselbe Menge gepulvertes und vorher mit A. erschöpftes und getrocknetes Albumin 1-, 2- und 3%ige H_2SO_4 im Autoklaven bei 110° $1^1/_2$ Stunden einwirken, bestimmten, nachdem das ursprüngliche Vol. wiederhergestellt war, die Gesamtzuckermenge, dann Mannose und Galactose. Das Verhältnis nun von Mannose zu Galactose vermehrt sich mit der Konz. der H_2SO_4 und ist nicht konstant. Noch auffallender zeigt sich diese Nichtkonstanz bei analogen mit Nux vomica angestellten Versuchen. Diese Versuche sprechen nicht für Homogenität der Stoffe, welche die Kohlehydrate liefern. Bei Einw. 3%iger H_2SO_4 bleibt ein nicht mehr hydrolysierbarer Rückstand, der nach der Methode von Braconnot Flechsig behandelt, keine Galactose, wohl aber noch Mannose gibt. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1411—1413. — [2]) Daselbst **129**, 228, 391; vgl. JB. f. 1899, S. 1250—1251 u. Compt. rend. **130**, 731; vgl. diesen JB., S. 817. — [3]) Compt. rend. **131**, 276—278; J. Pharm. Chim. [6] **12**, 313—320. — [4]) Vgl. Compt. rend. **130**, 1411; vgl. vorstehendes Referat.

H. Hérissey. Über das Reservekohlehydrat des Samens von *Trifolium repens*[1]). — Vf. hatte mit Bourquelot[2]) gefunden, daß die Reservekohlehydrate gewisser Leguminosen aus Mannogalactanen bestehen, d. h. bei der Hydrolyse Mannose und Galactose liefern und daß diese Hydrolyse unter der Einw. von Seminase erfolgt. Vf. hat auch den Samen von Trifolium repens nach dem früher schon beschriebenen Verfahren untersucht. Diese Samen sind sehr klein, ihre Menge ist zu einer chemischen Untersuchung nicht ausreichend, so daß eine Isolierung des in denselben enthaltenen Albumins nicht gelingt. Die Samen (800 g) wurden mit W. (8000 ccm), das 80 g Bleiacetat enthielt, 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur maceriert. Die filtrierte Fl. wird mit Oxalsäure versetzt, nach dem Absitzen filtriert, mit dem $1^1/_2$fachen Vol. A. versetzt, das gefällte Kohlehydrat gesammelt, mit A. gewaschen und getrocknet. Infolge der Viskosität der Fll. und des langsamen Filtrierens entstehen große Verluste. Das gewonnene rein weiße Prod. ist sehr leicht und gibt farblose, viskose, leicht opaleszierende Lsgg. Das Drehungsvermögen solcher Lsgg. läßt sich nach Zusatz von etwas Alkali ermitteln. Hydrolyse mit 2,5 %iger H_2SO_4 im Autoklaven gibt zwei reduzierende Zucker (*Mannose* und *Galactose*), die beide erkannt wurden. Das Reservekohlehydrat ist deshalb *Mannogalactan* und ist durch Seminase zu reduzierenden Zuckern hydrolysierbar. *Tr.*

Em. Bourquelot und A. Hérissey. Die Reservekohlehydrate der Samen von Luzerne und Foenum graecum[3]). — Das zum Nachweise der Kohlehydrate, die in dem Albumen genannter Stoffe enthalten sind, von den Vffn. benutzte Verfahren besteht darin, daß die pulverisierten Samen mit einer Bleiacetatlsg. maceriert werden. Die beim Stehen geklärte Fl. dekantiert man, gibt Oxalsäure zu, um den Pb-Überschuß zu fällen, filtriert und fällt das Kohlehydrat mit A. aus. Das aus Luzerne erhaltene Prod. ist ein leichtes weißes Pulver, das mit W. eine farblose, viskose, leicht opalisierende Lsg. gibt. Mit 2,5 %iger H_2SO_4 wird es bei 110° im Autoklaven in *Mannose* und *Galactose* gespalten, so daß also ursprünglich *Mannogalactan* vorliegt. Das aus Foenum graecum isolierte Mannogalactan ist von dem aus der Luzerne isolierten Prod. ein wenig verschieden. Seminase hydrolysiert beide, indem hierbei reduzierende Zucker entstehen. *Tr.*

Maurice Goret. Über die Zusammensetzung des Sameneiweißes des amerikanischen Bohnenbaumes (Gleditschia triacanthos L., Leguminosen[4]). — Das mechanisch von der Schale und den Kotyledonen getrennte *Eiweiß*, bei 35° getrocknet, enthält noch etwa 10 Proz. W., das erst bei längerem Erhitzen auf 100° verschwindet. — Das bei 35° getrocknete Eiweiß (20 g) wurde mit der 10 fachen Menge 3 %iger H_2SO_4 $1^1/_2$ Stunden auf 110° im Autoklaven erhitzt, wobei 90,99 Proz. reduzierender Zucker gebildet wurden; 3,05 Proz. Eiweiß blieben unhydrolysiert. — Ein zweites Mal wurden 2 g bei 100° getrocknetes Eiweiß mit der 20 fachen Menge 3 %iger H_2SO_4 hydrolysiert; dabei entstanden

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1719—1721. — [2]) Daselbst **129**, 228; vgl. JB. f. 1899, S. 1250; Compt. rend. **130**, 731; vgl. das folgende Referat. — [3]) Compt. rend. **130**, 731—733; J. Pharm. Chim. [6] **11**, 589—595. — [4]) Compt. rend. **131**, 60—63.

94,2 Proz. reduzierender Zucker. Diese Zucker bestanden aus *Mannose* (zu 70,21, 66,79, 67,82 Proz.) und aus *Galactose* (zu 23,01, 22,91, 22,97 Proz.). Einw. von Seminase auf das Eiweiß lieferte einen reduzierenden Zucker, Mannose und Galactose. Das Reservekohlehydrat, das fast das gesamte Albumen der Samen des amerikanischen Bohnenbaumes ausmacht, ist also wie das Sameneiweiß der Röhrencassie und des Johannisbrotbaumes ein Mannogalactan oder ein Gemisch von Mannan und Galactan. *P. R.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die löslichen Fermente, die während der Keimung der Samen mit Horneiweiß entstehen [1]). — Aus früheren Versuchen der Vff. über die Johannisbrotsamen [2]) ergab sich 1., daß das Eiweiß dieser Samen zum größten Teil aus *Mannan* und *Galactan* besteht, d. h. aus Kohlehydraten, die beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 *Mannose* und *Galactose* liefern; 2. daß während der Keimung der Embryo dieses Samens ein Ferment ausscheidet, das auf das Eiweiß wie verd. H_2SO_4, unter Bildung von Galactose und Mannose, einwirkt. Vff. haben nun untersucht, ob andere Horneiweiße eine ähnliche Zus. haben und ob andere Samen mit Horneiweiß während der Keimung ebenfalls das Ferment, das im Johannisbrotsamen nachgewiesen wurde, sezernieren. Die zu diesem Behufe an Trigonella Foenum graecum L. und an Medicago sativa L. angestellten Untersuchungen ergaben, daß auch diese, wie wahrscheinlich viele andere Samen, während der Keimung ein l. Ferment ausscheiden, das die Reservekohlehydrate des Horneiweißes zu hydrolysieren befähigt ist. *P. R.*

O. Šulc. Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle [3]). — Frühere Versuche [4]) des Vfs. über die Inversion der Saccharose durch ganz reines W. bewiesen den katalytischen Einfluß gewisser, in Pulverform angewandter Metalle der Pt-Gruppe. Pt, Rh, Os, Pd wirkten beschleunigend, Ir hingegen wirkte verzögernd auf die Inversion. Vf. hat nunmehr die Hydrolyse der *Saccharose, Maltose und Raffinose* durch W. und sehr verd. Säuren (HCl, H_2SO_4) in An- und Abwesenheit von Pd geprüft. Die Versuche wurden in der Kälte, sowie in der Wärme ausgeführt, sie sind auch graphisch dargestellt, indem die Kochdauer als Abscisse, die Drehung als Ordinate eingetragen ist, und zeigen, daß dem Pd eine hemmende Wirkung auf die Hydrolyse der Polysaccharide durch verd. Säuren zukommt. Ferner wurde die Zers. von *Amylacetat* und *Isobutylacetat* beim Kochen mit W. unter eventueller Anwesenheit von Pd, Os, Rh, Ir. Cu, Ag, Hg geprüft. Die katalytische Wirkung dieser Metalle ist gleichfalls graphisch veranschaulicht und zeigt die stark hemmende Wirkung der Metalle auf Esterzers. *Tr.*

A. L. Stern. Das Verhältnis der Volumina von Zuckerlösungen vor und nach der Gärung [5]). — Wird *Maltoselsg.* vergoren, so ist die Volumkontraktion etwas größer als bei Zuckerlsg., der Wert ist aber verschwindend klein, nämlich 0,38 Proz. in maximo. *Bsch.*

---

[1]) Compt. rend. 130, 42—44. — [2]) Daselbst 129, 228, 391, 614; vgl. JB. f. 1899, S. 1250 u. 1251. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 33, 47—56. — [4]) Daselbst 21, 481; vgl. JB. f. 1896, S. 134. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 127—128.

Justus Anderssen. Zur Kenntnis der Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen [1]). — Vf. konnte in verschiedenen *Farnrhizomen*, so von Aspidium Filix mas. Sw., Aspidium spinulosum Sw., Aspidium angulare Kit., Asplenium Filix femina L., Struthiopteris germanica Wild., Pteris aquilina L. und Polypodium vulgare L., das Vorhandensein von *Rohrzucker* nachweisen. Dagegen fand er, entgegen den Angaben von Patterson [2]), in Aspidium marginale Sw. keinen Rohrzucker. *Wt.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die gleichzeitige Anwesenheit von Saccharose und Gentianose in der frischen Enzianwurzel [3]). — Vff. zeigen, daß in den Mutterlaugen, die von der Gewinnung des Glycosids (Gentiopicrin) herrühren, zwei Zuckerarten enthalten sind, Saccharose und Gentianose. Gibt man zu einer solchen Mutterlauge 95%igen A., so trennt sich das Gemisch in 2 Tle., von denen der eine Tl. stark gefärbt und dick ist, der andere Tl. ist weniger gefärbt und schwimmt oben auf. Letzteren dampft man auf dem Wasserbade bis zur Extraktdicke ein, zieht den Rückstand wiederholt in der Hitze mit der 3fachen Menge A. (95%ig) im Kolben mit Rückflußkühler aus und läßt die alkoh. Auszüge nach dem Filtrieren einige Zeit stehen. Aus dieser alkoh. Lsg. scheiden sich beim Stehen Kristalle von *Gentianose* aus. Der nicht gelöste Anteil wird hierauf verschiedene Male mit Methylalkohol behandelt und der filtrierte Auszug mit dem gleichen Vol. Ä. versetzt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle reinigt man durch Umkristallisieren aus Methylalkohol. Sie erwiesen sich als *Rohrzucker*. Nach Vffn. scheint die Gentianose, deren Konstitution noch aufgeklärt werden muß, die Elemente des Rohrzuckers zu enthalten, und es könnte daher der in der frischen Enzianwurzel enthaltene Rohrzucker von einem besonderen Zerfall der Gentianose herrühren. *Tr.*

Oechsner de Coninck. Über die Stabilität von Saccharoselösungen [4]). — Die Versuche des Vfs. lehren, daß *Saccharose* in wäss. Lsg., sofern die Lsg. vor Sonnenlicht und Schimmelpilzen geschützt ist, eine relativ große Beständigkeit zeigt, selbst in Ggw. von leicht oxydierenden Einflüssen. Treten Schimmelpilze in Tätigkeit, so kann die Veränderung in zweierlei Weise eintreten, erst beobachtet man Inversion, dann Gärung unter Bildung von A. und CO_2. *Tr.*

Ferdinand G. Wiechmann. Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung der Saccharose [5]). — Nach Vf. ist kein Beweis dafür erbracht worden, daß die Temperatur das spezifische Drehungsvermögen der *Saccharose* beeinflußt. Das Gegenteil aber bewiesen die experimentellen Prüfungen, welche Vf. mit einem Farben-, einem Halbschattenapp., und einem Doppeltkeilkompensationssaccharimeter für Temperaturen von 23 bis 33° bzw. 21,5 bis 32,5° anstellte. Unter den Bedingungen, die bei der technischen Zuckeranalyse in Betracht kommen, erwies sich das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose als konstant. *Tr.*

J. Weisberg. Neuer Beitrag über die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösungen [6]). — In einer früheren Mitteilung [7]) hatte Vf. gezeigt,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 423—428. — [2]) Amer. J. Pharm. [4] 4, 292; Arch. Pharm. 8, 566. — [3]) Compt. rend. 131, 750—752. — [4]) Daselbst 130, 1261—1263. — [5]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 902—936; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1151. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 23, 740—745. — [7]) Daselbst 21, 773; vgl. JB. f. 1899, S. 614.

daß die Löslichkeit von CaO-Pulver in Zuckerlsgg. bei 15 bis 16° viel beträchtlicher ist, als man in der Literatur angegeben findet. Vf. ergänzt diese früheren Untersuchungen, indem er nicht nur die Löslichkeit von CaO, sondern auch von $Ca(OH)_2$ und von Kalkmilch in Zuckerlsg. bestimmt. Der Kalk wurde in den drei genannten Formen im gleichen Überschuß bei den Versuchen angewandt und blieb mit der Zuckerlsg. bei 15 bis 16° stehen. Die Lsg. wurde im geschlossenen Gefäße von Zeit zu Zeit umgeschwenkt und nach einer gewissen Zeit die Zuckerkalklsg. filtriert. Bei allen drei Proben erwies sich die in Lsg. gegangene Kalkmenge größer als man bisher angenommen. Unter gleichen Bedingungen ist CaO am meisten l., dann folgt $Ca(OH)_2$, schließlich Kalkmilch. Zuckerlsgg. mittlerer Konz. vermögen 28 Tle. CaO auf 100 Tle. Lsg. aufzunehmen, doch ließen sich sogar bis 30,5 Tle. CaO in Lsg. bringen. Solche höher konz. Lsgg. bleiben aber beim Abkühlen nicht klar und setzen einen Niederschlag ab. Alle Zuckerkalklsgg. werden beim Erhitzen auf dem Wasserbade trüb, gelatinös, doch löst sich diese Abscheidung beim Abkühlen wieder auf, und die Fl. wird klar. Unter gleichen Bedingungen trübt sich beim Erwärmen eine mit $Ca(OH)_2$ bereitete Zuckerkalklsg. später als eine solche, die mit CaO hergestellt war. Zuckerkalklsgg., die 10 bis 16 Proz. Zucker und 27 bis 28 Tle. Kalk auf 100 Tle. Zuckerlsg. enthalten, trüben sich beim Erhitzen im Reagenzrohr bei Wasserbadtemperatur und liefern eine weiße, dicke Paste, so daß man das Rohr umkehren kann. Beim Erkalten erhält man wieder eine klare Lsg. Vf. hat schließlich noch die Löslichkeit von CaO in Zuckerlsg. bei 30, 50, 70 und 100° bestimmt. Diese Resultate sind tabellarisch zusammengestellt; die gefundenen Werte fielen höher aus, als sie Lamy angibt. *Tr.*

Edmund O. v. Lippmann. Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers [1]). — Vf. bespricht die von Arrhenius [2]), Rothmund [3]), Sigmond [4]) und H. Euler [5]) aufgestellten Hypothesen über die *Inversion des Rohrzuckers* und zeigt, daß keine derselben eine vollständige Erklärung des Tatbestandes gibt. *Wt.*

Leopold Jesser. Bestimmung der Inversionsfähigkeit der Rohzucker [6]). — Reine wäss. alkalische oder neutrale Rohzuckerlsgg. erleiden beim Kochen Zersetzung. Vf. hat nun bei einigen Rohzuckern die Inversionsfähigkeit bestimmt. Vor und nach dem Kochen (2 Stunden) wurde die konstante Alkalität bestimmt. Der Unterschied der auf 100 g Zucker red. Alkalität zeigt die Alkalimenge an, welche die Säuren neutralisiert, die beim Kochen aus dem Zucker entstehen und durch Kochen mit Alkali zerstörten Invertzucker gebildet haben. Die beim Kochen der Zuckerlsg. eintretende Zuckerzerstörung stand in keiner Beziehung zur Alkalität. *Tr.*

H. Gillot. Über den Gang der Inversion der Saccharose durch Mineralsäuren in bezug auf die Natur und die Intensität der Licht-

---

[1]) Ber. 33, 3560—3564. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 227; JB. f. 1889, S. 93 ff. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 168; JB. f. 1897, S. 339 ff. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 386; JB. f. 1898, S. 239 f. — [5]) Ber. 33, 3202; siehe diesen JB., S. 139. — [6]) Österr.-ung. Zeitschr. Zuck.-Ind. u. Landw. 28, 626—628; Ref. Chem. Centr. 71, I, 106—107.

strahlen [1]). — Duclaux hat erkannt, daß eine saure Lsg. von *Saccharose* schneller im Lichte als im Dunkeln invertiert wird. Vf. hat nun den Einfluß der verschiedenen Teile des Spektrums auf den Gang der Rk. untersucht, indem er verschiedene gefärbte Fll. zur Absorption der einzelnen Lichtstrahlen benutzte. Vergleicht man die Resultate, die im Dunkeln erzielt sind, mit denjenigen, die man erhält, wenn das Licht z. B. eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ passiert hat, so bemerkt man, daß die Intensität der Inversion größer ist im letzteren Falle als im Dunkeln. Rote und gelbe Lichtstrahlen sind, obwohl sie weniger energisch wirken als blaue und violette, nicht unwirksam. Alle Strahlen des Lichtes begünstigen die Inversion der Saccharose, aber sie wirken nicht alle mit gleicher Energie. *Tr.*

F. Stolle. Ist die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren einer Esterbildung zuzuschreiben? [2]). — Behrs Wahrnehmung, daß das Inversionsvermögen der Oxalsäure bei 40° plötzlich und wider Erwarten stark hervortritt, ist nicht zutreffend. Bei der *Inversion des Rohrzuckers* durch Oxalsäure tritt von 5 zu 5 Graden bis zu 50° aufwärts eine Verdoppelung des sich bildenden Invertzuckers ein. Über 50° hinaus ist die Zunahme geringer. Die Inversionskraft und die Geschwindigkeit des Äquivalentgewichtes der Oxalsäure ist gleich oder fast gleich der des mol. Gewichtes des sauren oxalsauren Kalis. Während der Inversion des Rohrzuckers durch ein Gemisch äquivalenter Mengen von Oxalsäure und neutralem oxalsauren Kali bildet sich nicht das saure oxalsaure Kali, sondern es entsteht vermutlich ein Ester, worauf die stark verminderte Inversionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. *Bsch.*

A. H. Woltersdorf und W. O. Richtmann. Die Inversion von Rohrzucker in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten [3]). — Vff. bestimmten, in welcher Menge bei Sirupen eine Invertierung des Zuckers durch Temperatur oder Darstellungsweise des Präparates veranlaßt werden kann. *Einfacher Zuckersirup* mit 64,54 Proz. Rohrzucker, heiß oder kalt bereitet, zeigte beim mehrere Monate langen Stehen nur geringe Mengen Invertzucker, der Gehalt an letzterem war beim Aufbewahren bei 6,3 bis 14,1° am geringsten, am höchsten bei 33,4 bis 39,0°. *Orangesirup* zeigte keine Veränderung. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte *Ferrojodidsirup* starke Invertierung, desgleichen ein Sirup, der 1 Proz. HJ enthielt. Geringer war die Veränderung bei Sirup, der 4,5 Proz. Calciumhypophosphit, 1,5 Proz. Kaliumhypophosphit, 1,5 Proz. Natriumhypophosphit und 0,2 Proz. freie Hypophosphorsäure enthielt. Ein gleiches Präparat, das noch 1 Proz. Ferrolactat und Kaliumcitrat enthielt, wurde sehr wenig verändert. Schnell invertiert wurde der Zucker bei Sirup, der 2 Proz. Eisenphosphat, 3 Proz. Chininsulfat, 0,02 Proz. Strychninsulfat und 4,8 Proz. freie H_3PO_4 enthielt. Rohrzuckerabnahme in einem *Mandelsirup* rührt teilweise von Invertierung, teilweise von Fermentation her. Bei *Ingwersirup* betrug die Saccharoseabnahme etwa 50 Proz. *Meerzwiebelsirup* hält sich besser

[1]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 863—874. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüben.-Ind. 1899, S. 941—951; Ref. Chem. Centr. 71, I, 439. — [3]) Pharm. Arch. 3, 81—94; Ref. Chem. Centr. 71, II, 589—590.

bei niedriger Temperatur. Syrupus Ipecacuanhae ist bei niedriger Temperatur haltbar. *Calciumlactophosphatsirup*, sowie ein Sirup mit 1 Proz. Citronensäure invertierte schnell. *Tr.*

O. Molenda. Über eine neue Bestimmungsart des Wassers in Sirupen und ähnlichen Produkten [1]). — Als Grundlage dieser *Bestimmungsmethode* dient die Wasserzers. durch Calciumcarbid, wobei das gebildete Acetylen als Maßstab für die Menge des W. gilt. Das Vol. Acetylen wurde nicht gewogen, sondern gemessen. Am einfachsten bedient man sich des Scheiblerschen App. Zur Zers. können nur Lsgg. bis zu 30 Proz. herangezogen werden, am besten solche von 20 bis 27 Saccharometergraden. Es empfiehlt sich, 0,09 bis 0,12 g der Substanz von oben erwähnter Konz. zu benutzen. Versuche mit destilliertem W. ergaben infolge von sekundären Prozessen nicht das Resultat 100 Proz. W., sondern durchschnittlich 98,83 Proz. Ebenso fiel auch das Resultat mit Lsgg. von abgewogenen Zuckermengen nicht völlig genau aus, sondern differierte im Mittel um 2,56 Proz. Der App. muß vollständig trocken sein. Das Calciumcarbid wird in besonderen Wägegläschen abgewogen und in den App. gebracht. Den Proz.-Gehalt berechnet man nach der Formel $\frac{A \,.\, 0{,}612}{\text{Subst. in g}}$, wobei A die Proz. $CaCO_3$ ausdrücken, welche den abgelesenen Gasvoll. entsprechen, wenn 1,70 g Knochenkohle mit HCl behandelt worden wäre. Da die Bestimmungen in verd. Substanzen erfolgen, so müssen die gefundenen Proz. W. auf die ursprüngliche Substanz umgerechnet werden. Am einfachsten geschieht dies, indem man analog der gewöhnlichen Verdünnungsmethode sowohl in der verdünnten Lösung, als auch in der Originalsubstanz die Polarisation bestimmt, den Reinheitsgrad berechnet und mittels der Polarisation der ursprünglichen Substanz die Trockensubstanz bzw. den Wassergehalt der ursprünglichen Substanz ermittelt. *Bsch.*

H. Claassen. Formel zur Berechnung der Zusammensetzung von Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen [2]). — Es sei die Reinheit eines Sirups q, die Temperatur, bei der die Sättigung berechnet werden soll, t, die Löslichkeitszahl für Zucker in reinen Lsgg. (auf 1 Tl. W. berechnet) bei dieser Temperatur l_t und der Sättigungskoëffizient des Sirups von der Reinheit $q = c$ (d. i. die Zahl, welche angibt, wieviel Zucker auf 1 Tl. W. im gesättigten Sirup mehr gelöst ist als in reiner Lsg. bei gleicher Temperatur). Auf 100 Tle. Trockensubstanz enthält dieser Sirup q Tle. Zucker. Auf q Tle. Zucker müßten in reiner Lsg., welche bei t^0 gesättigt sein sollte, q/l_t Tle. W. kommen. Für den Sirup ist aber die Zahl l_t noch mit c zu multiplizieren, so daß also auf q Tle. Zucker, entsprechend 100 Tln. Trockensubstanz, $\frac{q}{l_t \,.\, c}$ Teile W. zugesetzt werden müssen, um einen bei t^0 gesättigten Sirup zu erhalten. Durch den Zusatz des W.

---

[1]) Österr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 28, 621—625; Ref. Chem. Centr. 71, I, 71. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 290—291; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1250.

zur Trockensubstanz erhöht sich das Gew. auf $100 + \frac{q}{l_t . c}$ und der Wassergehalt des Sirups W, ausgedrückt in Proz., ist:

$$W = \frac{q}{l_t . c + 0{,}01\, q}.$$

Der prozentuale Zuckergehalt ist dann $Z = (100 - W) q$. Soll der Sirup statt gesättigt in bestimmter Weise übersättigt sein, so ist der Übersättigungskoëffizient c_1 noch in die Formel einzusetzen, indem der Koëffizient c damit multipliziert wird. Der Wassergehalt eines gesättigten Sirups ist demnach:

$$W = \frac{q}{l_t . c_1 + 0{,}01\, q}.$$

Die Höhe des Koëffizienten c hat Vf. für Sirupe verschiedener Reinheit angegeben. *Bsch.*

J. König. Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups für die Bereitung von Nahrungsmitteln [1]). — Da Fresenius und Mayrhofer der Verwendung des Stärkesirups zur Bereitung von Nahrungsmitteln, sei es mit oder ohne Angabezwang, das Wort geredet, so führt Vf. die Gründe an, warum er einen Angabezwang für gerechtfertigt erscheinen läßt. Die Arbeit enthält ferner Angaben über die Zähflüssigkeit von *Rohrzucker-* und *Stärkesiruplsgg.* von gleichem Gehalt, die sowohl mit dem Englerschen Viscosimeter als auch mit dem Konsistenzmesser von Weiss ausgeführt wurden. *Tr.*

E. Rupp. Eine volumetrische Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups [2]). — Dieselbe beruht auf der Abscheidung des Jods aus Jodiden mittels $KMnO_4$. Die Ausführung der Titration ist folgende: Man wägt in eine etwa 100 ccm fassende Glasstöpselflasche 5 g *Jodeisensirup* ab, verd. mit 5 bis 10 ccm W., fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 hinzu und läßt so lange $KMnO_4$-Lsg. 0,5 : 50 zutropfen, bis eine 2 bis 3 Sekunden lang andauernde Violettfärbung entsteht. Bei annähernd normalem Präparat sind dazu 7 bis 8 ccm $KMnO_4$-Lsg. erforderlich. Man stellt die Flasche dann, von Zeit zu Zeit sie umschüttelnd, etwa 3 Stunden beiseite, versetzt mit 1 bis 2 g KJ, läßt abermals 1 Stunde (im Dunkeln) stehen und titriert hierauf das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-NaS_2O_3-Lsg. unter Anwendung von Stärkelsg. als Indicator. Hierzu sollen auf 5 Proz. FeJ_2 rund 24 ccm $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lsg. verbraucht werden. *Wt.*

J. Weissberg. Über eine neue Klärmethode der Zuckerprodukte bei der Analyse [3]). — K. Koperski hat den Vorschlag gemacht, zuckerhaltige Fll. für die Analyse mit $KMnO_4$ bei Ggw. von HCl zu entfärben. Bei der direkten Polarisation sollen 65,120 g, also das 5 fache deutschen Normalgewichts, der Substanz abgewogen und mit luftfreiem W. zu 250 ccm aufgefüllt werden. 50 ccm dieser Lsg. werden in einem 100 ccm-Kolben mit HCl versetzt, und zwar mit 2 bis 10 ccm, je nach Färbung der zu untersuchenden Fl. Danach fügt man in kleinen Portionen so

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 217—221. — [2]) Arch. Pharm. 238, 159—160. — [3]) Bull. de l'assoc. des Chimistes 1899, S. 308; Ref. Chem. Centr. 71, I, 633.

viel $KMnO_4$-Lsg. hinzu, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Bildet sich ein Niederschlag oder bleibt die Fl. gefärbt, so setzt man noch bis zu 1 ccm Säure hinzu. Die Zugabe von HCl und $KMnO_4$ muß in der Kälte erfolgen. Endlich wird auf 100 ccm aufgefüllt und polarisiert. Bei der Inversionspolarisation bringt man 50 ccm obiger Lsg. in einen 100 ccm-Kolben, fügt 10 ccm HCl hinzu und erhitzt unter beständigem Umschwenken auf dem Wasserbade 5 Minuten lang auf 69 bis 71°. Man kühlt schnell ab, fügt $KMnO_4$-Lsg. bis zur Entfärbung hinzu, füllt zur Marke auf und polarisiert. Vf. ist der Ansicht, daß diese Methode bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten wohl befriedigende Resultate geben kann, daß aber die Polarisationsröhren von den so geklärten Lsgg. stark angegriffen werden und daher die übliche Klärung mit Bleiessig unter allen Umständen vorzuziehen ist. *Bsch.*

Hermann Schulze in Bernburg. Verfahren der Zurückführung des Zuckers der Abläufe in den Hauptsaft. [D. R.-P. Nr. 108343] [1]. — Man fällt die Abläufe des 1., 2. oder 3. Prod. der Rohzuckerfabriken oder die Abläufe der Raffinerien mit Baryt, zers. das Baryumsaccharat mit CO_2 und setzt den hierbei erhaltenen reinen Zuckersaft in der Verdampfstation dem einzudickenden Hauptsaft zu, wodurch die Ausbeute an erstem Prod. bedeutend erhöht wird. *Oett.*

Alfred Wohl in Charlottenburg. Neuerung bei der Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat. [D. R.-P. Nr. 111791] [2]. — Man erhält *Bleisaccharat* in reiner kristallisierter Form, indem man das Bleioxyd bzw. Bleicarbonat, die Alkalilauge und die Melasselsg. allmählich zusammenbringt, nachdem bereits durch längeres Stehenlassen oder Anregung mittels Kristallen von einer früheren Operation die Kristallisation der alkalischen Bleisaccharatlsg. eingeleitet ist. Zur Vorreinigung wird die zuckerhaltige Lsg. mit Bleisaccharat mit oder ohne Zusatz von wenig Alkali auf 80 bis 90° erwärmt, wodurch Raffinose und Nichtzuckerstoffe gefällt werden, und filtriert. Die Entzuckerung bei diesem Verfahren, das auf der vorübergehenden Bildung von Kalibleidoppelsaccharaten beruht, ist derart, daß die Polarisation der Lauge Null beträgt. *Oett.*

Johannes C. Boot in Klatten, Insel Java, Holländisch-Indien. Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch Zink und schweflige Säure. [D. R.-P. Nr. 106121] [3]. — Die in bekannter Weise durch Zink und schweflige Säure entfärbte *Zuckerlsg.* wird zur Entfernung des schädlichen Zinks mit einem löslichen Ferrocyanür, z. B. Ferrocyankalium, wobei auch Spuren Eisen und gewisse organische Verbb. mit ausfallen, gefällt. *Oett.*

Nach einem weiteren Patent desselben, „Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch schweflige Säure“ [D. R.-P. Nr. 106122 [3]), wird derselbe Prozeß, jedoch ohne Zink durchgeführt. Das Ferrocyanür fällt die vorhandenen Spuren Eisen, wodurch der entfärbte Saft nicht mehr durch die Oxydation von Eisensalzen gefärbt wird. *Oett.*

Ranson's Sugar Prozess, Limited in London. Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn. [D. R.-P.

---

[1]) Patentbl. 21, 352. — [2]) Daselbst, S. 1008. — [3]) Daselbst, S. 54.

Nr. 109354] [1]). — In den Zuckersaft wird SO_2 eingeleitet und dann elektrolytisch gefälltes, mikroskopisch fein verteiltes Zinn in Form einer Zinnpaste zugefügt. *Oett.*

M. Dabrowski und E. Kaczmarkiewicz in Opole, Russ.-Polen. Verfahren zum Reinigen von Rüben-Diffusionssaft durch natürlichen kohlensauren Kalk neben Kalkmilch. [D. R.-P. Nr. 111867] [2]). — Dem Diffusionssaft wird bei der Scheidung neben Kalkmilch 1 Proz. natürlich kohlensaurer Kalk in Pulverform zugesetzt. *Oett.*

Gustav Schollmeyer in Dessau. Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon. [D. R.-P. Nr. 109589] [3]). — Man unterwirft den Zuckersaft der Elektrolyse mit löslichen Elektroden (Eisen oder Zn) und leitet dabei Ozon ein. Das sich an den Fe-Elektroden bildende $Fe(OH)_3$ soll als O-Überträger und dadurch reinigend und bleichend wirken. *Oett.*

Jules Henry Lavollay und Gustave Eugène Bourgoin in Paris. Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 112120] [4]). — Der Zuckersaft wird beim Verlassen der Filterpressen nach der ersten Saturation mit 0,5 bis 1 Proz. Calciummanganat auf 60 bis 80° erwärmt und unter Umrühren der Einw. des elektrischen Stromes ausgesetzt. Hierauf wird der Saft mit 1 Proz. frisch gefälltem Baryum- oder Calciumcarbonat versetzt, umgerührt und filtriert. Man erhält einen farblosen, sehr reinen Saft. *Oett.*

M. Fayolle in Paris. Verfahren zum Reinigen von Zuckersäften durch übermangansaure Salze. [D. R.-P. Nr. 112660] [5]). — Dem zweimal saturierten und filtrierten Safte wird eine Lsg. von übermangansaurem Kalk (0,1 bis 0,3 Proz.) zugeführt und die Saturation in gewöhnlicher Weise in 25 bis 30 Minuten beendet. Der Saft wird hierauf mit einer Säure (H_2SO_4, Oxalsäure, Phosphorsäure oder SO_2) neutralisiert. Bei dem Verfahren sollen bloß die Verunreinigungen und die Glucose, nicht aber der Rohrzucker angegriffen werden. Statt des übermangansauren Kalkes werden allgemein auch übermangansaure Salze der Erden und alkalischen Erden genannt. *Oett.*

Wilhelm Keller. Das Maischen von Kartoffeln und Melasse [6]). — Um den wirklichen Gehalt der *Melasse* an Zucker zu finden, koche man die gegorene Fl., verjage dadurch den vorhandenen A., ersetze darauf den entstandenen Verlust mit W. und wäge nochmals. Die Prozz., die dann der Saccharometer zeigt, entsprechen der wirklich unvergorenen Substanz. Die alkalischen Erden, wie die salpetersauren Salze in der Melasse sind der Gärung hinderlich. Die Melasse, die der Kartoffelmaische zugeteilt wird, richtet sich in ihrer Quantität ganz nach dem Stärkemehl bzw. der Trockensubstanz der angewandten Kartoffeln. Bei 3428 Liter Maischraum wurde in einer Brauerei pro Liter Maischraum $9^1/_2$ Proz. gezogen und man wandte auf 37 Scheffel Kartoffeln von 25 Proz. Zucker $5^1/_2$ Zentner Sirup an. Nahm man

---

1) Patentbl. 21, 562. — 2) Daselbst, S. 1008. — 3) Daselbst, S. 562. — 4) Daselbst, S. 1008. — 5) Daselbst, S. 1276. — 6) Deutsche Chemikerzeit. 15, 294.

nur 30 Scheffel Kartoffeln und 6 Zentner Sirup, so fiel der Ertrag auf 9 Proz., bei 26 Scheffel Kartoffeln und $7^1/_2$ Zentner Sirup auf $8^1/_2$ Proz. *P. R.*

Iwan Schukow. Optisch-aktive Substanzen der Dessauer Melasseschlempe [1]). — Das letzte melasseähnliche Prod. der Dessauer Strontianentzuckerungsanstalt, sog. Melasseschlempe, gab $+ 4{,}0^0$ direkte und $+ 8{,}2$ Proz. Inversionspolarisation. Vf. suchte den Grund der Rechtsdrehung, die wahrscheinlich nicht von Saccharose, sondern von anderen Substanzen bedingt war, zu ermitteln. Eine mit $Sr(OH)_2$ und A. versuchte Trennung führte zu einer kristallinischen Substanz (*Glutaminsäure*) und einem langsam erstarrenden Sirup. Letzterer scheint außer Saccharose und Glutaminsäure noch andere optisch-aktive Stoffe zu enthalten. *Tr.*

Moritz Fuhrmann in Brünn. Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zweck ihrer Verwendung bei der Preßhefeerzeugung. [D. R.-P. Nr. 108334] [2]). — Die *Melasse* wird zweckmäßig bei einer Temperatur von 70^0 mit Alaun behandelt, wodurch alle in der Melasse enthaltenen organischen Fremdstoffe und insbesondere die Eiweißstoffe gefällt werden und die Melasse gleichzeitig geruchfrei wird. *Oett.*

Adolf Marbach in Wien und Emil Kafka in Olmütz. Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zwecke der Preßhefe- und Spiritusfabrikation. [D. R.-P. Nr 113977] [3]). — Die mit H_2SO_4 bei 70^0 invertierte *Melasselsg.* wird mit H_2SO_4 und Zn-Staub versetzt, zum Kochen erhitzt, hierauf mittels Kalk neutralisiert und filtriert oder geklärt. Vor der Anstellung der Hefe wird die so erhaltene Masse in üblicher Weise angesäuert und mit peptonierten Eiweißstoffen vermischt. *Oett.*

Wilhelm Schwartz in Hannover. Futtermittel aus Torf, Melasse und Magermilch. [D. R.-P. Nr. 112617] [4]). — Magermilch wird mit Torf und *Melasse* gemischt. Durch die antiseptische Wirkung des Torfes wird die Magermilch haltbar. *Oett.*

John Landin. Nachweis von Rohrzucker in Milchzucker [5]). — Zum qualitativen Nachweise eines Gehaltes von *Rohrzucker* im *Milchzucker* untersucht man das Verhalten der Probe gegen konz. H_2SO_4. Während reiner *Milchzucker* durch konz. H_2SO_4 nur schwach gelb gefärbt wird, welche Färbung mit der Zeit in helles Braunrot übergeht. wird die Probe bei einem Gehalte von nur sehr kleinen Mengen *Rohrzucker* schnell dunkelbraun bis braunschwarz gefärbt. Zur Bestimmung eines Zusatzes von *Rohrzucker* zum *Milchzucker* kann das verschiedene Verhalten der beiden Zuckerarten gegen alkalische Cu-Lsg. dienen. Diese Lsg. wird bekanntlich von *Milchzucker* direkt, von *Rohrzucker* aber erst nach Invertierung red. Bestimmt man so die ausgeschiedene Cu-Menge vor und nach der Invertierung, so läßt sich daraus der Gehalt einer Probe an *Milchzucker* und *Rohrzucker* berechnen. *Wt.*

H. Gillot. Experimentaluntersuchungen über die Hydrolyse und Nutzbarmachung der Raffinose [6]). — In dieser Arbeit wird die Um-

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 814—817; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 948. — [2]) Patentbl. **21**, 353. — [3]) Daselbst, S. 1344. — [4]) Daselbst, S. 1127. — [5]) Chemikerzeit. **24**, 211. — [6]) Belg. Akad. Bull. 1900, S. 99—127.

andlung der *Raffinose* unter der Einw. von Penicillium glaucum, der saurer Lsg. kultiviert ist, und die Natur der Zwischenprodd. studiert, e bei Einw. des Pilzes auf die Raffinose entstehen. Ferner wird die ydrolyse der Raffinose durch die Zymase von Penicillium, der in vollàndig neutraler Lsg. kultiviert ist, behandelt, weiterhin der Gang der version der Raffinose durch Zymase von Penicillium, die entweder irch Stehenlassen von sterilem W. unter einer Kultur dieser zur Reife langten Pflanze oder durch Fällen mit A. von 94° erhalten ist. Die nw. von Penicillium auf Raffinose in W. und die Veränderung des ehungsvermögens durch diesen Pilz wird in einem weiteren Kapitel sprochen. Das Schlußkapitel behandelt die Frage, ob in einer Raffiselsg. Penicillium eine invertierende Zymase dieses Zuckers erzeugt. . zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: In mineralsaurer g. sondert Penicillium glaucum eine Zymase ab, die Raffinose inverrt. Vollständige Neutralisation des Milieus ist kein Hindernis für e Abscheidung der Zymase. Der Pilz bedingt, wenn er auf Raffinose nwirkt, eine Vermehrung der Acidität des Milieus. (Oxalsäure und rnsteinsäure werden gebildet.) Läßt man auf eine Lsg. von reiner affinose Zymase von Penicillium, die entweder unter dem Einflusse s reifen Pilzes oder durch Fällung mit A. erhalten ist, unter solchen dingungen einwirken, daß die Entw. fremder Mikroorganismen vertet wird, so vermindert sich die Intensität der Inversion in dem aße, wie die Dauer der Einw. fortschreitet. In 2%iger Raffinoselsg. idet die Inversion dieses Zuckers durch den Pilz noch statt, trotzdem rselbe äußerlich sich ändert. Die Alkalisierung einer mineralischen ihrlsg. verzögert den Punkt der Keimung der Sporen. Ist die Pflanze einem gewissen Entwickelungsstadium, so verhindert Alkalisieren s Milieus die Absonderung der Zymase nicht. Die Alkalität wird i der Entw. von Penicillium vermindert, die Fl. wird am Ende sauer. e Entw. des Pilzes und damit die Schnelligkeit, mit der die Einw. n Zymase auf Raffinose erfolgt, hängt von der Natur des Alkalis . Von Soda, Pottasche und NH_3 ist die erstere am wenigsten hädlich. *Tr.*

Ponsot. Bemerkungen über die Kryoskopie der Rhamninose und r Rhamninotrionsäure von Tanret[1]). — Nach Vf. gibt es eine Anzahl örper, die in Lösungsmitteln einen wechselnden Erniedrigungskoëffienten zeigen, je nachdem man das Mol.-Gew. derselben in größerer ler geringerer Konz. bestimmt. Hierfür liefern die von Tanret[2]) sgeführten Bestimmungen der *Rhamninose* und *Rhamninotrionsäure* vei neue Belege. Der Erniedrigungskoëffizient ist bei diesen Verbb. hr wechselnd, entsprechend der angewandten Konz., entspricht aber i einer 1%igen Lsg. dem berechneten Mol.-Gew. Vf. ist nun der nsicht, daß die Bestimmungen hätten auch mit geringerer Konz. ausführt werden müssen, da man sonst glauben könnte, daß bei 1%iger sg. die kleinsten mol. Erniedrigungen sich ergeben hätten. Nach Vf. llte man sich bei Mol.-Gew.-Bestimmungen nicht mit einer Bestimmung gnügen. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 145—147. — [2]) Daselbst 21, 1065; vgl. JB. f. 99, S. 1267.

Iwan Schukow. Verbindungen und Eigenschaften der Trehalose [1]). — Vf. hat, um in Melasse auf *Trehalose* prüfen zu können, die aus Manna Trehala durch A. entzogene Trehalose näher untersucht. Dieselbe bildet farblose, durchsichtige Kristalle, die, H_2O-haltig, bei 94° zu schm. beginnen und bei 96,5 bis 97,5° vollständig geschmolzen sind. $[\alpha]_D^{20}$ 178,3° für das Hydrat, 197,1° für das Anhydrid berechnet. Inversion ist schwierig und unvollständig. Gegen Alkalien und Erdalkalien ist die Trehalose sehr widerstandsfähig, mit Kalk, Strontian und Baryt entstehen in Ggw. von A. schwer zu reinigende Niederschläge, die annähernd der Zus. $3RO.(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ entsprechen und vielleicht Saccharate darstellen. HNO_3 oxydiert zu Zuckersäure, Br ist ohne Rk. Nach Schotten-Baumann entstehen aus Bzl.-P.Ä. gut kristallisierende Benzoylverbb., wahrscheinlich ein Gemisch von Tri- und Tetrabenzoyltrehalose, das bei 81 bis 83° schm. und durch alkoh. KOH leicht verseift wird. Ein schwer verseifbares, bei 168 bis 170° schm. kristallisierendes Estergemisch (Hepta- und Octobenzoyltrehalose) erhält man nach Baumann-Panormoff. *Tr.*

Stärke. Dextrin. Gummi.

G. Baumert. Über das J. Keilsche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Stärke und Kleberteig für Bäckereizwecke u. dgl. [D. R.-P. Nr. 102465] [2]). — Das in Rede stehende Verfahren nimmt einen alten Gedanken von Fesca auf, welcher die Stärkefabrikation in engste Beziehung zum Bäckereigewerbe bringt, derart, daß bei der Stärkefabrikation aus Weizenmehl ein für die Bäckerei direkt verwertbarer Kleberteig erhalten wird. Das Verfahren ist folgendes: Man verrührt Mehl mit W., das 0,2 Proz. $Ca(OH)_2$ enthält, in einem Rührapp. 45 Min. lang, centrifugiert darauf, wobei die *Stärke* sich vom *Kleberteig* trennt. Die Rohstärke wird in üblicher Weise durch Fluten und Sedimentieren weiter gereinigt. Der Kleberteig ist sofort zur Bereitung von Gebäck verwendbar oder wird durch Trocknen konserviert. 50 kg Mehl lieferten nach diesem Verfahren 62,5 kg Kleberteig und 25 bis 27,5 kg reine Stärke. Analyse des Mehls, der Rohstärke und des Kleberteigs:

	Weizenmehl	Rohstärke	Kleberteig frisch	Kleberteig trocken
N-Substanz	11,69 Proz.	1,9 Proz.	8,22 Proz.	26,26 Proz.
Fett	1,5 „	0,2 „	1,08 „	3,45 „
N-freie Extraktstoffe	71,62 „	59,34 „	21,7 „	69,33 „
Mineralstoffe	0,59 „	0,28 „	0,3 „	0,96 „
Wasser	14,58 „	38,28 „	68,7 „	—

Durch Zugabe von Kleberteig wird der N-Gehalt des Gebäckes demnach erheblich gesteigert. *Stlm.*

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 818—823; Ref. Chem. Centr. 71, II, 948. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 805—809.

Charles Frederik Cross in New-Court und John Steward-
mington in Meadowside. Verfahren zur Gewinnung von Stärke
d Zuckersubstanzen aus den Früchten der Roßkastanie. [D. R.-P.
. 114283][1]). — Die zerkleinerten Kastanien werden in W., welchem
e geringe Menge SO_2 zugesetzt wird (um eine Gärung zu verhindern),
geweicht. Dieses W., welches l. Kohlehydrate enthält, wird mit dem
lver der ausgezogenen Kastanien vermischt und 2 bis 3 Stdn. mit
/₀iger H_2SO_4 gekocht. Die erhaltene Zuckerlsg. wird in üblicher
eise verarbeitet. *Oett.*

H. Rodewald und A. Kattein. Über natürliche und künstliche
irkekörner[2]). — Zu künstlichen Stärkekörnern, die sich im wesent-
hen wie die natürlichen verhalten, gelangt man, wenn man Weizen-
rke durch Erhitzen mit Jod auf 130° in Lsg. bringt und durch
minierung des Jods aus der Stärkelsg. die Stärke wieder zur Ab-
eidung bringt. Vff. haben nun an verschiedenen natürlichen Stärke-
en, sowie an künstlicher Stärke die Quellungswärme bestimmt, die
n dem H_2O-Gehalt der Stärke abhängig ist. Die Konstanten der
eichung $cw = log(r_0 + i) = log(r + i)$, worin r_0 die Quellungswärme
völlig trockenen Stärke, r diejenige einer Stärke mit H_2O-Gehalt
bedeutet und c und i Konstanten sind, zeigten, daß *künstliche Stärke*
n der natürlichen Stärke sich nur wenig unterscheidet. Weizen-,
is- und Marantastärke unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen W.
tereinander mehr als künstliche und Kartoffelstärke. Da Arthur
yer die blaue Lsg. von Jodstärke als eine sehr feintröpfige Emulsion
n amylosiger Wasserlsg., die Jod in feinen Tröpfchen gelöst enthält,
sieht, während sie nach Vf. alle wesentlichen Eigenschaften einer
g. zeigt, so hat Vf. den osmotischen Druck derselben bestimmt.
diesem Zwecke hat Vf. den durch NaCl aus der blauen Lsg. aus-
ällten blauen, flockigen Niederschlag nach dem Absitzen in W. gelöst
l die NaCl-Fällung zur Entfernung beigemengter Zuckerarten wieder-
t. Auf Pergamentmembranen in destilliertes W. gestellt, wird die
g. NaCl-frei. Mittels Kollodium- sowie Pergamentosmometer wurde
n an der gereinigten Lsg. der osmotische Druck vermittelst der
ighöhe bestimmt. Es ergab sich hieraus als Mol.-Gew. der *Jodstärke*
740 bis 39680 und für das Mol.-Gew. der gelösten Stärke nach
spaltung des Jods (14,01 Proz.) die Zahl 32700. Die künstlichen
rkekörner unterscheiden sich aber auch von den natürlichen durch
Verhalten gegen Alkali. Dünne NaOH quellt die künstlichen Stärke-
ner zu Kleister, konz. NaOH löst sie klar. Eine Lsg. in 3,18%iger
OH ist wasserhell, filtriert klar, dreht die Polarisationsebene des
htes stark rechts, $[\alpha]_D = 154,5^0$ in 7,017%iger Lsg. Zusatz von
OH mindert die Drehung herab. In NaOH gelöste Stärke red.
hlingsche Lsg. zunächst nicht, geht aber durch Kochen mit stärkeren
alien unter Gelbfärbung in eine reduzierende Substanz über. Lösliche
rke verhält sich gegen Fehlingschg Lsg. wie künstliche Stärke,
gt aber einen höheren Drehungswinkel, $[\alpha]_D = 167,5^0$ in 7,004%iger
g. Künstliche Stärke verkleistert ferner schwerer als natürliche. D. der
nstlichen Stärke, unter W. bestimmt, 1,661, Weizenstärke D. 1,6427. *Tr.*

[1]) Patentbl. 21, 1554. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 33, 579—592.

H. Rodewald. Über Quellungs- und Benetzungserscheinungen
— Bezeichnet man die Quellungswärme für w_0 mit r_0, für w_1 mit r_1,
gilt die Gleichung $c(w_1 - w_0) = log(r_0 + i) - log(r_1 + i)$. In die
Gleichung sind c und i nicht direkt bestimmbar. Die Quellungswär
der *Stärke*, die von ihrem H_2O-Gehalt abhängig ist, hat Vf. früher
messen. Aus den erhaltenen Werten berechnet er i und c, setzt
Werte in obige Gleichung ein und kommt so zur Gleichung 0,04231
$= 1,4796 - log(r + 1,39)$, aus der man die Quellungswärme r
irgend einen H_2O-Gehalt w berechnen kann. Die Quellung der Stär
geht aber nicht bis ins Unendliche, denn wird dieselbe gleich 0, so
w nach obiger Gleichung 31,6 Proz., d. h. wenn Weizenstärke 31,6 Pr
W. von 0^0 aufgenommen hat, so hört die Quellung auf. In der Nä
des für die Quellungswärme 0 berechneten H_2O-Gehaltes liefert
Versuch aber noch eine kleine Wärmemenge. Diese Abweichung von
Gleichungen erklärt sich aber bei Beantwortung der Frage: Ist
Adhäsionskonstante α genau proportional der Fläche zu setzen? Diese
bleibt aber nur so lange exakt konstant, als die Fläche nicht mit m
als einer einzigen Mol.-Schicht W. benetzt ist, bei der zweiten muß
schon beträchtlich abnehmen. Vf. berechnet dann weiterhin die Ob
fläche der Stärkemoll. der Weizenstärke unter Zugrundelegung des Ge
eines H-Mol zu $8,3 . 18 . 10^{-22}$ mg. Unter der Annahme, daß die Fo
der Moll. würfelförmig, ergibt sich für das Mol.-Gew. der Wert M
$= 45450$, in der Annahme, daß sie kugelförmig $M_{\bigcirc} = 62820$. Au
für andere Stärkearten werden die entsprechenden Werte berechnet.

H. Rodewald und A. Kattein. Die spezifische Wärme der Weiz
stärke als Funktion ihres Wassergehaltes und der Temperatur[2].
Vff. haben bei 6 Proben Stärke, deren Wassergehalt, auf 100 Tle. Trock
substanz bezogen, von 0 bis 33,66 schwankte, die spez. Wärme ermitt
und als mittlere Werte zwischen 0 und t^0 folgende Zahlen gefund
0 Proz. W. $0,2697 + (0,00061 \pm 0,00003)\,t$, 9,38 Proz. W. 0,25
$+ (0,00084 \pm 0,000028)\,t$, 15,79 Proz. W. $0,2603 + (0,0010$
$\pm 0,000015)\,t$, 18,52 Proz. W. $0,2580\ (0,00121 \pm 0,000032)$
29,26 Proz. W. $0,3081 + (0,000974 \pm 0,000126)\,t$, 33,66 Proz.
$0,3054 + (0,00118 \pm 0,000097)\,t$. Die spez. Wärme nimmt also
zunehmendem H_2O-Gehalt ab und steigt dann wieder. Eine prop
tionale Änderung, wie sie Volbehr für die Holzfaser fand, fin
nicht statt. *Tr.*

G. Baumert und H. Bode. Zur Bestimmung des wahren Stär
gehaltes der Kartoffel (Unter Mitwirkung von A. Fest[3]). — Die
stimmung des *Stärke*gehaltes der Kartoffel durch Ermittelung der
hat als technische Qualitätsprobe eine gewisse praktische Bedeutu
liefert aber keine wissenschaftlich exakten Resultate. Für die exa
Bestimmung des Stärkemehls sind bisher verschiedene Methoden [mec
nische oder chemische Isolierung des Stärkemehls, Umwandlung
Stärke in Dextrose, Titrierverfahren nach Asboth[4]) und das gewich
analytische Verfahren von Mayerhofer[5])] im Gebrauch, die jed

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **33**, 593—604. — [2]) Daselbst, S. 540—544.
[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1074—1078, 1111—1113. — [4]) Repert.
anal. Chem. **7**, 299. — [5]) Forschungsber. über Lebensmittel usw. **3**,
und 429.

sämtlich an Ungenauigkeit oder Umständlichkeit leiden. Die Versuche der Vff. bezweckten, die seitherige Beurteilung der Kartoffel nach der D. durch eine verläßliche und einfache wahre Stärkegehaltsbest. zu ersetzen, und geben Vff. dafür folgende Methode an: 3 g der feinst gemahlenen lufttrockenen Kartoffelsubstanz rührt man zweimal mit 50 ccm kaltem W. an und erhitzt darauf $3^1/_2$ Stdn. im Soxhletschen Autoklaven auf annähernd 3 atm. Nach dem Abkühlen wird mit etwa 200 ccm W. aufgekocht und nach dem Erkalten filtriert. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil mit NaOH versetzt und 25 ccm der Lsg. mit 10 ccm A. (94 bis 96%ig) vermischt, worauf man, noch ehe der Niederschlag sich zusammenballt, 1 g Asbest zufügt und so lange rührt, bis der Niederschlag sich rasch zu Boden setzt. Darauf wird filtriert, mit 80%igem A. nachgewaschen und bei 120 bis 130° getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz wird als Stärke in Rechnung gesetzt. Durch Versuche mit reiner Stärke erwies sich die Zuverlässigkeit obiger Methode. *Stlm.*

W. Fahrion. Notiz über Stärkebestimmung [1]. — Vf. macht Prioritätsansprüche geltend betreffend der auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoh. NaOH oder KOH beruhenden Methode [2] zur Bestimmung der *Stärke* in der Kartoffel. *Stlm.*

B. Bellmas in Berlin. Verfahren zur Aufschließung von Stärke. [D. R.-P. Nr. 110957] [3]. — Mit 1 bis 3%iger Säure zu einer ziemlich dicken Milch verrührte *Stärke* wird durch 12 bis 14 Stdn. auf 50 bis 55,5° erwärmt, mit W. ausgewaschen, centrifugiert und getrocknet. Die erhaltene Stärke ist in kochendem W. und kalter verd. Alkalilauge l. *Oett.*

Brueder u. Co. in Arches Vosges in Frankreich. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke. [D. R.-P. Nr. 114978] [4]. — *Stärke* wird mit einer kalten Lsg. von Kalium- oder Natriumhypochlorit angerührt, die Fl. absitzen gelassen und die über dem Niederschlag befindliche Fl. abgegossen, der Rückstand aber durch Erwärmen auf 50 bis 100° getrocknet. *Oett.*

Hans Kreis und Charles Arragon. Versuche über die Säurebestimmung in Mehlen [5]. — Vff. haben bereits bekannte Methoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft und sind schließlich auf Grund ihrer Versuche zu folgender Methode gelangt: 10 g *Mehl* werden mit 100 ccm W. angerührt und im bedeckten Becherglase 30 Min. in kochendes W. gestellt. Hierauf fügt man 0,5 ccm einer 2%igen Phenolphtaleïnlsg. zu und titriert mit $^1/_{10}$ n-NaOH bis zur Rotfärbung. Der Säuregrad wird durch die Anzahl ccm n-NaOH ausgedrückt, die für 100 g Mehl erforderlich sind. In einer Tabelle sind die Resultate nach der Methode der Vff. mit und ohne Verkleisterung angegeben. Vff. haben auch bei einer Anzahl Mehlen die Menge derjenigen sauren Bestandteile zu ermitteln versucht, die mit Wasserdampf flüchtig sind. Bei acht verschiedenen Mehlen wurden für 10 g Mehl 0,2 bis 0,7 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH bei der Titration des Destillates verbraucht. *Tr.*

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1184. — [2] Vgl. vorstehendes Referat. — [3] Patentbl. 21, 924. — [4] Daselbst, S. 1567. — [5] Schweiz. Wochenschr. Pharm. Chem. 38, 64—67.

E. Frichot in Dreux, Frankreich. Verfahren zum Sterilisiere und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten oder deren Mehl. [D. R.-l Nr. 112587][1]). — Getreide oder Hülsenfrüchte werden mit kaltem ode warmem Ozonwasser behandelt und getrocknet. *Mehl* hingegen wird i staubförmiger Zerteilung in einer geschlossenen bzw. evakuierten Kamme der Einw. von ozonisierter Luft ausgesetzt. *Oett.*

Joseph Nerking. Beiträge zur Physiologie des Glycogens[2]). – Die Mengen von *Glycogen*, welche man nach der Vorschrift von Brücke Külz (Kochen von 100 g der Organe mit 400 g W. und 4 g KOH erhält, sind nicht nur von der Konz. der KOH-Lauge, sondern auch vo der Dauer des Kochens wesentlich und unregelmäßig abhängig. Da spricht dafür, daß durch das Kochen mit KOH einesteils Glycogen zer setzt, anderenteils aus irgend welchen Organteilen gebildet wird. *Stln*

Ernst Weinland. Über die Bildung von Glycogen nach Galac tosefütterung[3]). — Der Hund, welcher Milchzucker durch ein von de Pankreasdrüse und von der Darmschleimhaut produziertes Ferment i Dextrose und Galactose spaltet, bildet aus verfüttertem Milchzucke *Glycogen.* Beim erwachsenen Kaninchen, das bei milchfreier Nahrun keine Lactose im Dünndarm besitzt, wird kein Glycogen nach Verfütte rung von Milchzucker gebildet. Die Frage, ob die Galactose ebens wie die Dextrose Glycogenbildner ist, konnte bejaht werden, da Versuch ergaben, daß aus Galactose von Kaninchen in der Leber Glycogen ent steht, wenn auch nicht in dem Grade wie aus Dextrose und Lävulose. *Stln*

Bernhard Schöndorf. Über die Entstehung von Glycogen au Eiweiß. (Unter Mitwirkung von Heinrich Offergeld[4]). — Di *Glycogen*bildung aus Eiweiß ist bisher nicht einwandfrei nachgewiesen Zur Klärung dieser Frage wurde Kaseïn, das frei von Kohlehydrater ist, als Fütterungsmaterial verwandt. Diese Versuche führten zu den Schluß, daß aus einem Eiweißkörper kein Glycogen entsteht. *Stlm.*

A. Charrin und A. Guillemonat. Das Leberglycogen währen der Schwangerschaft[5]). — Die Versuche der Vff. lassen erkennen, da *Glycogen* während der Schwangerschaft sich vermehrt. Führt man den Organismus Zucker zu, so ist diese Vermehrung besonders auffallend. *Tr*

Ch. Bouchard und A. Desgrez. Über die Umwandlung von Fet in Glycogen im Organismus[6]). — Bouchard[7]) hat gezeigt, daß Menscher besonders nach reichlicher Fettnahrung in 1 Stde. 20 bis 40 g an Gewich zunehmen, ohne etwas anderes als Luft zu sich zu nehmen. Die Ur sache dieser Erscheinung scheint in einer unvollständigen Oxydation von Stoffen des Körpers, etwa in der Oxydation der Fette zu *Glycogen* zu beruhen. Zur Klärung dieser Frage angestellte Tierversuche hatten folgende Ergebnisse: Wenn infolge Hunger der Glycogengehalt der Lebe sehr gering war, fiel bei starker Fettnahrung der Glycogengehalt de Leber weiter, während der Glycogengehalt der Muskeln anstieg. Da

---

[1]) Patentbl. **21**, 1053. — [2]) Pflügers Arch. **81**, 8—41; Ref. Chem. Centr **71**, II, 291. — [3]) Zeitschr. Biolog. **40**, 374—385; Ref. Chem. Centr. **71**, II 1126. — [4]) Pflügers Arch. **82**, 60—85; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 921. — [5]) Compt. rend. **130**, 673—675. — [6]) Daselbst, S. 816—822. — [7]) Daselbs **127**, 464; JB. f. 1898, S. 2714.

t ist demnach eine Quelle des Muskelglycogens. Während das Leber-cogen in Zucker übergeht und dieses zum Teil wieder Muskelglycogen let, wandelt sich das Muskelglycogen in Milchsäure um oder oxydiert ı. Es liefert keinen Zucker und bildet kein Leberglycogen. Infolge-sen wird bei gemischter Nahrung am meisten Muskelglycogen ge-let, weil dabei neben Muskelglycogen auch Leberglycogen gebildet d, welch letzteres ebenfalls in Muskelglycogen übergehen kann. *Stlm.*

Ernst Bendix und Julius Wohlgemuth. Über Reindarstellung Glycogens[1]). — Nach Beobachtungen der Vff. gibt das nach der rschrift von Pflüger-Külz dargestellte *Glycogen* die Phloroglucin-. Orcinrk. auf Pentosen. Diese Rk. tritt nicht mehr ein, wenn das cogen wiederholt in W. gelöst und mit A. gefällt wird. Nach Inver-ung des Glycogens durch HCl und Vergärung des Zuckers durch e ließ sich ein *Osazon*, Smp. 153 bis 155°, darstellen, das die für Pentosazone charakteristischen spektroskopischen Erscheinungen bei stellung der Orcin-Salzsäurerk. gab. Möglicherweise stammt die Pen- aus mitgerissenen Nucleoproteïnen. *Stlm.*

Richard Meissner. Über das Auftreten und Verschwinden des cogens in der Hefezelle[2]). — Die Erscheinung, daß bei der Ver-ung durch Most durch gewisse Heferassen eine größere Menge CO_2 ildet wird, als nach der Theorie hätte entstehen sollen, hat Wort-nn mit dem Glycogengehalt der Hefe in Verbindung gebracht. Vf. ht nun durch seine Versuche festzustellen, wann die ersten Spuren *Glycogen* in den Hefezellen wahrnehmbar sind, ferner, wann der kimalgehalt eintritt und wann schließlich dasselbe zu verschwinden innt. Die Versuche lehrten, daß Glycogen bereits in den jungen ossen der Hefezelle auftritt, wenn dieselben etwa $^1/_5$ Längendurch-sser der Mutterzelle erreicht haben. Das Glycogen wird dann in den len aufgespeichert, bis sich am Schluß der Hauptgärung ein Maximal-alt an Glycogen nachweisen läßt. Nachdem die Hauptgärung des ines vorüber, läßt sich mikrochemisch eine Abnahme an Glycogen in Hefezellen konstatieren, und zwar zu einer Zeit, in welcher noch inge Mengen Zucker in der gärenden Fl. vorhanden sind. Das Ver-winden vollzieht sich bei den verschiedenen Heferassen verschieden nell. In stark hungernden Trubs findet man immer noch eine An-l Hefezellen, deren Glycogengehalt unter Umständen noch ein be-htlicher ist. Neubildung und Vergärung des Glycogens sind zwei chzeitig nebeneinander verlaufende Prozesse. Das Plasma der Hefe-e enthält Stoffe, welche aus vergärbarem Zucker Glycogen bilden, ıer Stoffe, die wie Diastase wirken und Glycogen in vergärbaren ker überführen, und schließlich Stoffe (Zymase), die den Zucker in und CO_2 zerlegen. *Tr.*

J. K. Haywood. Die Bestimmung von Glycogen und dessen rela-n Mengen in den verschiedenen Teilen des Pferdefleisches[3]). — Vf. pricht die bisherigen Methoden zur Bestimmung des *Glycogens* isch und empfiehlt folgende als die geeignetste: 50 bis 60 g zer-

[1]) Pflügers Arch. 80, 238—240; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1207. — Centralbl. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 517—525, 545—554. — [3]) Amer. m. Soc. J. 22, 85—93.

hacktes Fleisch werden mit 300 ccm 0,1 %iger KOH etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Vol. der Fl. am Schlusse auf 150 ccm gebracht werden soll. Man säuert mit HCl schwach an, setzt dann abwechselnd etwa 2 ccm HCl (1:5) und 10 ccm einer Kaliumquecksilberjodidlsg. hinzu, bis alle Proteïnsubstanz gefällt ist, und füllt auf 500 ccm auf. Man filtriert diese Lsg. durch ein Faltenfilter und titriert einen aliquoten Teil derselben mittels KOH genau auf neutral. Hiervon nimmt man die 2,5 g Ausgangsmaterial entsprechende Menge, versetzt sie mit 3 bis 4 Tropfen konz. HCl und fällt das Glycogen mit dem doppelten Vol. A. aus. Dieses wird auf einem Filter mit 60 %igem A., dann mit 95 %igem A. und zuletzt mit Ä. gewaschen und anfangs bei 80 bis 100, zum Schluß bei 115° getrocknet. Darauf wägt man das Filter, wäscht es mit sd. W. zur Entfernung des Glycogens aus und trocknet es wieder bei 115°. Es wird gewogen, und die Gewichtsdifferenz gibt das Glycogen an. Vf. gibt zum Schluß noch den Glycogengehalt von sieben verschiedenen Körperteilen des Pferdes tabellarisch an. *Bsch.*

Georg Lebbin. Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Glycogen[1]). — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Pflüger und Nerking[2]) macht Vf. zu seinen früheren Angaben folgende Ergänzung. 20 g des zerkleinerten Fleisches werden mit 90 ccm W. und 10 ccm 15 %iger KOH bis zur vollständigen Lsg. erhitzt. Die bis auf 30 bis 35 ccm eingedampfte Fl. füllt man in einem Maßcylinder auf 50 ccm auf, schüttelt kräftig durch, filtriert durch Glaswolle und gibt 25 ccm des Filtrats in 50 ccm einer alkoh. KOH (90 Gew.-Tle. 98 bis 100 %igen A. und 10 Gew.-Tle. 40 %iger KOH). Das ausfallende Rohglycogen filtriert man nach längerem Stehen, wäscht mit alkalischem A. aus, spritzt es dann mit heißem W. in einen Meßcylinder und bringt es durch Schütteln in Lsg. Nach dem Erkalten gibt man zu der Fl. in Ggw. von 2 Tropfen Lackmuslsg. 3 bis 4 Tropfen 10 %iger HCl mehr zu, als zur Rotfärbung nötig ist, versetzt mit 5 bis 10 ccm Brückeschem Reagens, füllt mit W. auf 100 ccm auf und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden alsdann mit 75 ccm 95 %igem A. gemischt, den Niederschlag sammelt man nach längerem Stehen auf einem tarierten Filter, wäscht mit A. und Ä. nach und bestimmt die Menge des Glycogens, von der man einen eventuellen Aschengehalt in Abzug bringt. Vf. will mittels dieser Methode die Durchschnittswerte verschiedener Fleischarten ermitteln, um durch den Glycogengehalt einen Pferdefleischzusatz feststellen zu können. Pferdefleisch enthält im Mittel 0,70 Proz., Rindfleisch 0,05 Proz., bei einem Zusatz von 10 Proz. Pferdefleisch zu Rindfleisch würde der Glycogengehalt schon auf 0,115 Proz. steigen. *Tr.*

E. Pflüger. Die Bestimmung des Glycogens nach A. E. Austin[3]). — Zur Bestimmung des *Glycogens* wird nach Austin[4]) der Organbrei zunächst mit W. ausgekocht, mit Pepsin verdaut und das Glycogen aus dem Auszug der durch Verdauung erhaltenen Lsg. und dem Rückstande, der nach Külz mit KOH-Lauge gekocht ist, mit dem Brückeschen Reagens ausgefällt. Das von Austin verwendete Finzelbergsche

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 325—327. — [2]) Pflügers Arch. 1899, S. 531—542; vgl. JB. f. 1899, S. 1282. — [3]) Pflügers Arch. 80, 351—369; Ref. Chem. Centr. 71, II, 68. — [4]) Virchows Arch. 150, 185.

psin enthält jedoch sehr wechselnde Mengen von Glycogen oder einem ne verwandten Polysaccharid und nach der Methode von Austin rden zu niedrige Resultate erhalten. Ferner wurde das nach Austin rgestellte Glycogen stets N-haltig gefunden. Die Methode ist deshalb r für vergleichende Bestimmungen und bei Benutzung desselben osinderivates anwendbar. *Stlm.*

E. Pflüger. Die quantitative Bestimmung des Glycogens nach lz und Pflüger hat Prof. E. Salkowski in seinem soeben erienenen Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie sch dargestellt. Eine Verwahrung[1]). — Vf. verwahrt sich gegen die gabe Salkowskis[2]), daß ein viermaliges Auswaschen des nach Külz altenen Eiweißniederschlages mit dem Brückeschen Reagens genüge. mitgefällte *Glycogen* auszuwaschen, und daß diese Methode der cogenbestimmung als nach Külz und Pflüger bezeichnet wird. Vf. hat mehr nachgewiesen, daß aus diesen Niederschlägen mit dem Brückeen Reagens das Glycogen nicht zu entfernen ist, sondern daß diese derschläge in KOH zu lösen und wieder zu fällen sind. *Stlm.*

E. Pflüger. Die quantitative Bestimmung des Glycogens nach Methode von Pflüger und Nerking im Lichte der Lehre von Salkowski. Eine Verwahrung[3]). — Vf. berichtigt die Angabe in kowskis Praktikum der physiologischen und pathologischen Chemie. 297, über die Vorschriften der *Glycogen*bestimmung nach Pflüger Nerking. Nach dieser wird zu 100 ccm der nach Külz erhaltenen alischen Fleischlsg. so viel KOH zugegeben, daß die Lsg. 3 Proz. H enthält, während nach den Angaben Salkowskis eine verdünntere H verwendet wird. Ferner ist es nötig, zu dem zum Auswaschen Glycogens verwendeten A. etwas NaCl zuzusetzen, um ein teilweises ederauflösen des Glycogens zu vermeiden. *Stlm.*

E. Salkowski. Erwiderung[4]). — Vf. verwahrt sich gegen den wurf Pflügers[5]), indem er ausführt, daß er die Glycogenbestimmung h Külz wiedergegeben habe und nur in Paranthese „nach Pflüger" ugefügt habe, weil er einige Ausführungen von Pflüger mit hineinommen habe. *Stlm.*

E. Pflüger. Die Methode der quantitativen Glycogenbestimmung h Pflüger-Nerking ist im Virchowschen Jahresbericht für 1899 ch dargestellt[6]). — Vf. berichtigt einige Unrichtigkeiten der Referate E. Salkowski und A. Loewy über die Methode von Pflügerking im Virchowschen Jahresbericht für 1899. *Stlm.*

E. Salkowski. Erwiderung[7]). — Erwiderung auf Pflügers[8]) andlung. *Stlm.*

E. Pflüger. Antwort auf die Erwiderung des Herrn E. Salkowski cogenanalyse nach Pflüger-Nerking betreffend[9]). — Entgegnung die Erwiderung von E. Salkowski[10]). *Stlm.*

---

[1]) Pflügers Arch. 80, 527—532; Ref. Chem. Centr. 71, II, 214. — raktikum der physiol. u. path. Chem., 2. Aufl., Berlin 1900, S. 295. — flügers Arch. 81, 1—7; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291. — [4]) Pflügers . 81, 369—372; Ref. Chem. Centr. 71, II, 647. — [5]) Vgl. vorstehendes rat. — [6]) Pflügers Arch. 81, 373—374; Ref. Chem. Centr. 71, II, 647. — lügers Arch. 82, 521—527; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1296. — [8]) Vgl. tehendes Referat. — [9]) Pflügers Arch. 82, 528—537; Chem. Centr. 71, 296. — [10]) Vgl. vorstehendes Referat.

W. Niebel. Über das Oxydationsprodukt des Glycogens mit Brom[1]. — Nach Angabe Chittendens[2]) entsteht bei der Oxydation von *Glycog*... mit Brom eine von der Gluconsäure verschiedene Säure, $C_6H_{12}O_7$. V... suche des Vfs. bestätigten jedoch die schon wiederholt ausgesprochene A... sicht, daß die Säure mit Gluconsäure identisch ist. Zur Darst. der Sä... werden 5 g Glycogen in 30 g W. mit 5 g Br unter Einleiten von Wass... dampf 2 Stdn. geschüttelt, darauf wird nochmals 5 g Br hinzugefügt u... wieder $^1/_2$ Stde. geschüttelt. Alsdann wurde das Rk.-Prod. mit PbC... versetzt und nach dem Abfiltrieren des $PbBr_2$ in Lsg. gegangenes ... mit H_2S ausgefällt und das Filtrat im Vakuum bei 40 bis 45° e... gedampft. Aus dem sirupartigen Rückstande wurde mittels Phenylhydra... das *Gluconsäurephenylhydrazid*, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, Smp. 198 bis 202°, ... halten. Die schlechte Ausbeute an *Gluconsäure* (1,2 g Hydrazid ... 5 g Glycogen) erklärt sich daraus, daß HBr bei 100° die Gluconsä... zerstört. — Vf. ist der Ansicht, daß die bei Pferden häufig beobacht... Hämoglobinämie auf Oxydation des Glycogens zu Gluconsäure zurü... zuführen ist. *Stlm*...

P. Petit. Über die Saccharifizierungsdextrine[3]). — Es wurden ... *Dextrine* dargestellt, die sich bei der Saccharifikation von Stärkekleis... (100 g) mittels Diastase (1,5 g) bei 50, 60 und 70° bilden. Dabei wurd... je nach der Temperatur verschiedene Substanzen erhalten (Δ_{50}, Δ_{60}, Δ...

	Δ_{50}	Δ_{60}	Δ_{70}
Reduktionsvermögen in Maltose . .	16,4 Proz.	16,7 Proz.	15,5 Pro...
Glycoseäquivalent	98,8 „	99,0 „	99,0 „
$[\alpha]_D$	162,5°	199,8°	190,5°

Beim Extrahieren im Soxhlet mit absolutem sd. A. verhält sich Δ_{50} u... Δ_{60} gleich; Δ_{70} abweichend. Die kryoskopische Bestimmung ergab ... Δ_{50} 1078 bis 1113, für Δ_{60} 1309 bis 1311 und für Δ_{70} 692 bis 6... Diese Werte sind für Saccharifizierungsdextrine auffallend niedrig. ... Ferner wurde die Einw. gefällter Diastase auf diese Dextrine unt... sucht unter Anwendung derselben Diastase, die jedoch verschieden a... bewahrt und verschieden alt war. Dabei ergaben sich je nach d... Alter usw. der Diastase verschiedene Resultate. Infolgedessen ist ... Resultaten der Einw. von Diastase auf Dextrine keine Wichtigkeit b... zulegen, da die Diastase chemisch nicht genügend bestimmbar ist. *St*...

E. Prior und D. Wiegmann. Darstellung und Eigenschaften ... Diastase-Achroodextrins III[4]). — Vor einiger Zeit berichtete Prio... über ein drittes *Diastase-Achroodextrin.* Da inzwischen von Ling u... Baker[6]) die Existenz des Achroodextrins III bestätigt und ein weite... Maltodextrin, Achroodextrin IV, beschrieben worden ist, wurde ... früher erhaltene Untersuchungsmaterial nochmals durchgemustert u... geprüft, ob in dem zur Isolierung des Achroodextrins III dargestell... Rk.-Prod. sich auch das Achroodextrin IV nachweisen lasse. Zur Da...

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **29**, 482—485. — [2]) Ann. Chem. **182**, ... vgl. JB. f. 1876, S. 1557. — [3]) Compt. rend. **131**, 453—455. — [4]) Zeits... angew. Chem. 1900, S. 464—469. — [5]) Bayer, Brauerjourn. **6**, 157; Centra... Bakter. u. Parasitenk. 1896, II, 271. — [6]) Proc. Chem. Soc. **173**, 3; JB... 1897, S. 1528.

s Achroodextrins III wurde das durch Einw. von Luftmalz auf prima rtoffelstärke nach Lintner und Düll bei 70° C erhaltene Rk.-Prod. zur schwachen Erythrodextrinrk. verzuckert. Die gekochten und rierten Maischen wurden darauf mit Hefe Saaz bei 25° vergoren, um ltose zu beseitigen, und die vergorene Fl. auf dem Wasserbade ein-dampft und nach H. Ost mit Alkohol-Wassermischungen verschiedener nzentrationen ausgekocht. Die darauf folgende Isolierung des Achroo-xtrins III stützt sich auf seine Unlöslichkeit in 90%igem A. Das *hroodextrin III* stellt ein amorphes, gelblich weißes Pulver von hwach süßlichem Geschmack dar; ll. in W. und verd. A., unl. in %igem A.; mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet sich kein Osazon; s Mischungen von Achroodextrin III und Maltose wurde hingegen reines Maltosazon erhalten, das in Aussehen und Smp. mit dem so-nannten Isomaltosazon übereinstimmte. Das spez. Drehungsvermögen 171,1; das Reduktionsvermögen = 42,5 (Maltose = 100); Mol.-Gew. 2 (im Mittel); Zus. 2 ($C_{12}H_{20}O_{10}$) oder 2 ($C_{10}H_{20}O_{10}$) + H_2O; Vff. ent-eiden sich aus theoretischen Erwägungen für die letzte Formel. In Hefe-asserlsg. vergärt Achroodextrin III durch Hefe Logos vollständig, niger leicht und unvollständig durch die Hefen Saaz und Frohberg, gar ht durch Sacharomyces apiculatus. Die Bildung von Zucker konnte der Vergärung nicht nachgewiesen werden. Behandelt man Achroo-xtrin III mit wäss. Diastaselsg., so wird wahrscheinlich zunächst hroodextrin IV und aus diesem durch Umlagerung Maltose gebildet. s Achroodextrin IV bildet mit Maltose ebenfalls unreines Maltosazon, er kein Isomaltosazon. Die Überführung des Achroodextrins III in icose gelingt nur nach Sachsse mit HCl. Die Einheitlichkeit der bstanz wurde hauptsächlich durch Vergärungsversuche dargetan. Beim dium der niederen Dextrine läßt sich mit Hefe Saaz viel Maltose d wahrscheinlich auch das Achroodextrin IV beseitigen, während man mittelst Hefe Logos Maltose sowie auch Achroodextrin III und IV tschaffen kann. Die Eigenschaften des von den Vffn. rein dargestellten ythrodextrins und Achroodextrins II stimmen mit den Angaben ntners gut überein. Das Achroodextrin II vergor mit Hefe Saaz ch 27 Tagen zu 3,01 Proz., mit Hefe Frohberg nach 66 Tagen zu ,9 Proz., mit Hefe Logos nach 18 Tagen zu 75,4 Proz. Die Hefen halten sich gegen dieses Achroodextrin somit wie gegen Achroo-xtrin III mit dem Unterschiede, daß von dieser noch schwieriger als hroodextrin III diosmierenden Substanz auch entsprechend weniger goren wurde. Die Untersuchung hat den Beweis dafür gebracht, 3 es tatsächlich schwer und unvollständig vergärbare Körper gibt, so schwierig diosmieren, daß ihre in die Zelle eintretenden Mengen gering sind, um nachhaltige Gärung zu bewirken, oder die Zell-mbran in ihrer Beschaffenheit derartig verändern, daß die Zelle un-ig wird, weitere Mengen davon aufzunehmen. *Stlm.*

Raphael Eduard Liesegang in Düsseldorf. Verfahren zur Er-hung der Löslichkeit von Dextrin. [D. R.-P. Nr. 113 636][1]). — Das *xtrin* wird mit einem in W. l. Salze des Calciums versetzt, wodurch selbst in kaltem W. leicht zur Auflösung gebracht werden kann. *Oett.*

[1]) Patentbl. 21, 1318.

A. Hilger und W. E. Dreyfus. Über Tragant. Ein Beit
zur Kenntnis des Pflanzenschleimes[1]). — Der *Tragant* bildet sich
Astragalusarten wie andere Gummiarten durch rückschreitende Me
morphose der Zellmembran. Bei der Charakterisierung des Traga
handelt es sich weniger um die Farbe, da dieselbe wesentlich vom Wass
gehalt bestimmt ist, sondern ausschlaggebend scheint die Entstehun
art zu sein. Die wesentlichsten Eigenschaften von 5 Tragantsor
sind zusammengestellt:

	Wasser-gehalt Proz.	Asche Proz.	Schleim-säure aus 5 g g	Galac-tose Proz.	Furfurol Proz.	Ara nos Pro
I. Fadentragant .	15,4	3,1	0,785	19,53	18,07	42,(
II. Blättertragant .	13,21	2,85	0,687	17,75	15,83	36,7
III. Blättertragant .	11,26	2,75	0,583	15,06	15,25	35,1
IV. gelb bis dunkel gefärbte Stücke	9,58	2,72	0,8681	22,43	14,19	32,8
V. gelb bis dunkel gefärbte Stücke	9,42	2,68	0,8195	21,43	12,96	29,9

Sämtliche Sorten lieferten bei der Oxydation mit HNO_3 reichliche Men
Schleimsäure, Smp. 213°. Bei der Zers. der Pentosen mit Säuren e
stand Furfurol; die Rk. auf Methylfurfurol fiel negativ aus. Zwecks
hydrolytischen Spaltung des Fadentragants wurde $^1/_2$ kg Material
3 l 2%iger H_2SO_4 30 Stdn. gekocht; aus den entstandenen Zuck
ließ sich *Arabinose* kristallisiert abscheiden. Der Gehalt an *Galac*
wurde durch Oxydation zu Schleimsäure ermittelt. Für den untersucht
mit alkoh. HCl gereinigten Fadentragant wurden 4 Proz. *Cellu*
und 3 Proz. Stärke gefunden; der Hauptbestandteil, *Bassorin*, hat
Zus. $C_{11}H_{20}O_{10}$, die v. Lippmann dem Galactoaraban zuschreibt,
die größte Ähnlichkeit mit Tragant zu haben scheint. Die Gelbfärbu
des Tragants mit Alkalilauge ist kein Charakteristikum, da fast
Polysacharide diese Färbung aufweisen. Sie rührt von *Oxybassorinkal*
her, das durch A. gefällt, in W. gelöst und wieder gefällt als reine,
MgO ähnliche Masse erhalten werden kann. Seine Lsg. ist stark rech
drehend, red. Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg.; fuchs
schweflige Säure wird dagegen nicht gerötet; wird durch Jod-Jodkaliu
Lsg. nicht gebläut. In alkalischer Lsg. gibt es jedoch damit wie Basso
Jodoformrk. Das Oxybassorin ist in feuchtem Zustande in W. l., v
ständig trocken in W. unl. In Lsgg. zeigt das Oxybassorin das V
halten eines echten Kolloids. Aus den wäss. Lsgg. des Oxybassor
kaliums werden durch fast alle Metallsalze schwer l. Verbb. gefällt.
diesen Verbb. gelingt der Nachweis der Metalle nach den üblich
Methoden nur in den seltensten Fällen. Bei 100° zers. sich die Nied
schläge (wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus dem Arabanre
und liefern beim Kochen mit verd. Säuren Furfurol. Cu-Salz, $(C_{11}H_{19}O_1$
OCu, blaugrüner, gallertartiger Niederschlag, wird bei 70 bis 80° r
grün, l. in HCl und HNO_3 mit kaum merkbarer Farbe, unl. in Ess
säure; NH_3 löst mit tiefblauer Farbe, H_2S scheidet kein CuS ab, s

[1]) Ber. 33, 1178—1191.

ern erzeugt nur eine blaugrüne Lsg. — Ag-Salz, $(C_{11}H_{19}O_{10})_2OAg_2$, äulich fluoreszierende Gallerte, in heißem W. etwas l., aus der alka-schen Lsg. fällt Formaldehyd schwammiges Ag; HCl; Chromate und hodanate geben keine Niederschläge. — Oxybassorin fällt aus der kalischen Lsg. mit Eisessig als schwammige Masse aus, die nach em Trocknen gelblich, hart und hornartig ist, wl. in kalter, ll. in heißer auge, äußerst hygroskopisch; Zus. $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$; bei der Reduktion it Na-Amalgam entsteht eine optisch-inaktive, nicht reduzierende Verb., . in A. *Stlm.*

J. A. Wieltsoe und B. Tollens. Über Arabinose, Xylose und ucose aus Tragant [1]). — v. Sandersleben hat aus *Tragant* durch ydrolyse mit verd. H_2SO_4 nur wenig Arabinose isolieren können. Da ragant nach Untersuchungen von Flint und Tollens [2]) etwa 33 Proz. entosane enthält, war zu vermuten, daß Tragant bei der Hydrolyse ich andere kristallisierende Pentosen liefert. In der Tat wurden aus ragant verschiedener Art durch Hydrolyse Arabinose bzw. Xylose ıd aus allen Sorten eine Methyl-Pentose, *Fucose*, die von Günther ıd Tollens aus Seetang isoliert war, erhalten. Außerdem wurden uren von Glucose und Galactose erhalten. Die Hydrolyse wurde in r Art bewirkt, daß 500 g des Tragants mit 4000 ccm W. und 120 g $_2SO_4$ an einem warmen Ort sich selbst überlassen, bis die Masse gut ıfgequollen war, und darauf 10 Stdn. auf 100° erhitzt wurden. Schließ-ch wurde die dunkel gefärbte, nach Furfurol riechende Reaktionsmasse, der die „Cellulose aus Tragant" (vgl. unten) suspendiert war, nach dem ltrieren mit $CaCO_3$ neutralisiert, von Gips befreit und zu dünnem rup konz. Die Sirupe kristallisierten zum Teil von selbst, zum Teil erst ich dem Impfen mit der darin enthaltenen Zuckerart (Beobachtung der ıpfwirkung unter dem Mikroskop). Der Nachweis der Xylose und rabinose geschah durch Bestimmung der optischen Aktivität und durch e Bertrandsche Xyloserk. Aus weißem Blättertragant (300 g) ırden 4 g reine *Xylose*, aus einer braunen Qualität (1000 g) 38 g reine *rabinose* erhalten. Zum Nachweis der *Fucose* wurden die Sirupe, aus nen Arabinose bzw. Xylose auskristallisiert war, mit essigsaurem ıenylhydrazin gekocht und das entstandene *Osazon* aus A. kristalli-ert, Smp. 168 bis 170°. Mit p-Bromphenylhydrazin entstand schon der Kälte ein Niederschlag, der aus 75%igem A. in perlmutter-änzenden Schuppen, Smp. 181 bis 183°, kristallisierte. Der aus dem azon mit Benzaldehyd regenerierte Zucker erwies sich als reine Fucose. $]_D$ — 73,8 bis — 74,4°. Die sog. *Cellulose* aus Tragant erwies sich reine Cellulose, denn sie löste sich kaum in Schweizers Reagens ıd färbte sich mit Chlorzinkjodlsg. nur rotviolett. Bei der Hydrolyse itstanden Sirupe, die Pentosenrkk. gaben. Bei der Rk. auf Schleimsäure ırden gallertartige Massen, bei der Rk. auf Zuckersäure Spuren von ristallen erhalten, die wie saures zuckersaures Kalium aussahen. *Stlm.*

P. Welmans. Nachweis von Tragant und Dextrin in Kakao und hokoladen und annähernde Bestimmung des Dextrins durch Polari-tion [3]). — Um in Schokolade durch Zusatz wasseranziehender Sub-

[1]) Ber. 33, 132—143. — [2]) Daselbst 25, 2917; vgl. JB. f. 1892, S. 2578.
[3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 478—483.

stanzen Feuchtigkeit zu binden und so indirekt Fett zu ersparen, wer zuweilen Zusätze von Leim (Gelatine), Tragant und Dextrin gema um auf diese Weise noch weitere Wasserzusätze verdecken zu kön Zum Nachweise von *Tragant* hat Vf. 5 g eines entfetteten, 3 P Tragantpulver enthaltenden Kakaopulvers mit so viel verd. H_2SO_4 gerieben, als zur Bildung eines dicken Magmas nötig war, da 10 Tropfen Jodjodkaliumlsg. zugegeben, gemischt, mit Glycerin vers und alsdann in ganz dünner Schicht bei 160facher Vergrößerung obachtet. Es erscheinen bei Anwesenheit von Tragant im Gesichtsf kugelige, blaue Punkte. Zum Nachweise von *Dextrin* benutzt Vf. s Schüttelmethode zur Fettbestimmung und gibt zu der wäss. Sch die bei diesem Verfahren resultiert, die vierfache Menge 96%igen In Ggw. von Dextrin wird die Fl. milchigweiß. Zur Klärung der Dext lsg. behufs Polarisation verwendet Vf. Bleiessig und $Al(OH)_3$. quantitativen Dextrinbestimmung benutzt Vf. die Tatsache, daß Dex durch Bleiessig nicht gefällt wird, dagegen quantitativ sich absche wenn man die Lsg. ammoniakalisch macht. Durch Polarisieren wäss. Auszuges vor und nach Zusatz von NH_3 kann man a) den Ge von Dextrin und Zucker, b) den wirklichen Zuckergehalt ermit $\frac{a-b}{2}$ zeigt dann den annähernden Gehalt des zugesetzten Dextrins Natürlich läßt sich Dextrin auch chemisch quantitativ neben Zu bestimmen. T

Cellulose.

G. Fleury. Spezifische Wärme einiger organischen Substanz — Für die hauptsächlichen Bestandteile der menschlichen Kleid wurden, unter Verwendung von Terpentinöl als Kalorimeterfl., folg Werte gefunden:

	Spez. Wärme
Cellulose (Filtrierpapier), trocken	0,366
Cellulose mit 7 Proz. W.	0,41
Wolle (gewebt), trocken	0,393
Wolle mit 11 Proz. W.	0,459
Leder, trocken	0,357
Leder mit 16 Proz. W.	0,45

F

Léo Vignon. Cellulose, mercerisierte Cellulose, gefällte Cellu Hydrocellulose[2]). — *Cellulose* (aus Baumwolle), *mercerisierte Cell* (erhalten durch kurze Behandlung der Cellulose mit NaOH vo bzw. 40° Bé), *gefällte Cellulose* (aus einer Lsg. von Cellulose Schweitzerscher Fl. durch HCl) und *Hydrocellulose* (aus Cellu durch Behandlung mit verd. Mineralsäuren nach Girard) erwi sich sämtlich als indifferent gegen Fehlingsche Lsg. Zur Bestimm der Verzuckerungsgeschwindigkeit wurden 2 g mit 50 ccm HCl (16 + 200 ccm W. auf dem Wasserbade 6 Stunden lang erwärmt. Als wurde die farblose (nur bei der Oxycellulose schwach gelbliche

[1]) Compt. rend. 130, 437. — [2]) Daselbst 131, 708—709.

nahezu neutralisiert und durch Titrieren mit Fehlingscher Lsg. der entstandene Zucker bestimmt. Es gaben:

100 g gereinigte Baumwolle	3,29	g Glucose
„ Hydrocellulose	9,70	„ „
„ mercerisierte Cellulose (NaOH 30° Bé)	4,39	„ „
„ mercerisierte Cellulose (NaOH 40° Bé)	3,51	„ „
„ gefällte Cellulose	4,39	„ „
„ Oxycellulose	14,79	„ „
„ Stärke	98,60	„ „

Ferner wurden die Verbrennungswärmen bestimmt und für 1 g Substanz folgende Werte gefunden:

Cellulose (bei 110° getrocknet)	4223 cal.
Hydrocellulose (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet)	4006 „
Mercerisierte Cellulose	3980 „
Gefällte Cellulose	3982 „

Aus diesen Resultaten wird geschlossen, daß sowohl beim Mercerisieren als bei der Einw. verd. Säuren auf die Cellulose zwar eine Hydratation und wahrscheinlich eine Depolymerisation, aber keine wesentliche chemische Veränderung der letzteren stattfindet. *Fa.*

C. Councler. Über Cellulosebestimmungen [1]). — Vergleichende Analysen ergaben folgendes. Alle Methoden, bei welchen das Rohmaterial mit Calciumbisulfitlsg. vorbehandelt wird, ergeben zu niedrige Resultate, ebenso die Methode von Lange (Erhitzen mit Kalilauge im Ölbade bis 188°). Bessere Resultate erhält man nach der bekannten Methode Schulze-Henneberg, sowie auch nach derjenigen von H. Müller (abwechselnde Behandlung mit Br und NH_3), beide sind aber zu umständlich und zeitraubend. Eine gleichzeitig genaue und bequeme Methode existiert bis jetzt nicht. *Fa.*

C. Beck. Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Cellulose [2]). — Vf. hat verschiedene Verfahren kritisch geprüft. Dasjenige von Lebbin hat nach Vf. weder wissenschaftlichen, noch praktischen Wert. Das Verfahren von König könnte besonders bei Untersuchungen des Viehfutters und der Faeces Anwendung finden, während dasjenige von Henneberg zum Vergleich der feineren Mahlprodd. noch die zuverlässigsten Anhaltspunkte liefern dürfte. *Tr.*

J. König. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung [3]). — Vf. weist darauf hin, daß die von Beck erhaltenen Unregelmäßigkeiten bei Bestimmung der Rohfaser mit Glycerin-H_2SO_4 wahrscheinlich dadurch verursacht sind, daß die Temperatur 131 bis 133° nicht genau eingehalten ist. Einfacher sei es, wenn man im Autoklaven 1 Stunde bei 137° dämpfe. *Tr.*

G. Lebbin. Zur Bestimmung der Cellulose [4]). — Vf. antwortet auf die Kritik, die sein Verfahren von seiten C. Becks [5]) erfahren, und macht folgende allgemeine Bemerkungen zu seiner Methode. Zu derselben sei das H_2O_2 des Handels sehr gut brauchbar, und man brauche

[1]) Chemikerzeit. 24, 368—369. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 158—164. — [3]) Daselbst, S. 164—166. — [4]) Daselbst, S. 407—408, 539. — [5]) Vgl. vorstehendes Ref.

dessen Konz. nicht ängstlich zu berücksichtigen. Für gutes Gelingen sei eine vollständige Quellung der Stärke vor der eigentlichen Behandlung nötig, ein längeres Sieden mit W. könne ferner Fehlerquellen nicht verursachen. Der Rückstand muß mit sd. W. ausgewaschen werden, da gewisse Bestandteile sich beim Erkalten aus der Lsg. abscheiden. Das H_2O_2-Verfahren eigne sich ganz besonders gut für die feinen Mehle, bei denen die Rohfaserbestimmung nach anderen Methoden gerade die meisten Schwierigkeiten bietet. *Tr.*

C. Beck. Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Dr. G. Lebbins[1]). — Vf. antwortet auf obige Mitteilungen Lebbins und beharrt auf seiner Ansicht, daß das Lebbinsche Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser nicht empfohlen werden kann. *Tr.*

Albert Kleiber. Versuche zur Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen und Pflanzenteile an Zellwandbestandteilen, an Hemicellulosen und an Cellulose[2]). — Vf. hat an 12 pflanzlichen Objekten die verschiedenen *Cellulose*-Bestimmungsmethoden geprüft. Keine befriedigenden Resultate erhielt Vf. nach den Methoden von Lange, von E. Schulze, sowie nach dem Chloralverfahren von Hoffmeister. Bei den beiden letztgenannten Methoden sind die gefundenen Quantitäten von Cellulose weit größer als die aus den gleichen Objekten erhaltenen Rohfasermengen. Wird bei den beiden letztgenannten Methoden außer den vorgeschriebenen Reagenzien auch noch kochende $1^1/_4$ $^0/_0$ige H_2SO_4 angewandt, so gelangt man zu gut übereinstimmenden Zahlen, die jedoch immerhin nicht ganz einwandfrei sein können, da möglicherweise die Cellulose noch Oxycellulose einschließt. Die vom Vf. für den Gehalt an Zellwandbestandteilen gefundenen Zahlen liegen stets weit höher als diejenigen, welche für den Rohfasergehalt der gleichen Objekte sich ergaben. Die Rohfaser schließt also stets nur einen Teil der Zellwandbestandteile ein. *Tr.*

V. Omeliansky. Über die Fermentation der Cellulose[3]). — Die morphologischen Eigenschaften des Cellulosevergärers, Bac. fermentationis cellulosae, werden in dieser Mitteilung beschrieben. Diese Art von Gärung vollzieht sich in einer Minerallsg., die 1 Prom. Kaliumphosphat, 0,5 Prom. $MgSO_4$, 1 Prom. $(NH_4)_2SO_4$, sowie Spuren von NaCl enthält. Durch eine Reihe aufeinander folgender Artenwechsel vollzieht sich die Reinigung des spez. Ferments, so daß schließlich eine Reinkultur vorhanden ist. Bei der Gärung entstehen H, CO_2 und in der letzten Phase CH_4. Die Cellulosegärung ist ein anaërober Vorgang und gehört zur Gruppe der Buttersäuregärung. Aus der *Cellulose* bilden sich bis zu 70 Proz. Fettsäure, Essigsäure und Buttersäure, außerdem 30 Proz. Gase (CO_2, H). Physiologisch verschieden ist diese Gärung von der „CH_4-Gärung der Cellulose", bei der CO_2 und CH_4 ohne flüchtige oder feste Prodd. entstehen. Vf. glaubt, daß bei der CH_4-Gärung ein Bazillus beteiligt ist, der mit dem obigen Bazillus, sowie mit dem Amylobakter nichts gemein hat. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 409—411. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 54, 161—213. — [3]) Arch. des Sc. biol. St. Pétersbourg 7, 411—434; Ref. Chem. Centr. 71, I, 918—919.

Emil Bronnert in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose. [D. R.-P. Nr. 109996][1]). — Fein zerschnittene, trockene Cellulose wird bei gewöhnlicher Temperatur mit NaOH gut durchgemischt und hierauf mit Kupfervitriol innig verrieben. Das so erhaltene homogene hellblaue Prod. ist direkt in konz. wäss. NH_3 l., wobei der größte Teil des gebildeten Na_2SO_4 zurückbleibt. Die Lsgg. sollen beim Zeugdruck und zur Herstellung von Glanzstoffäden Verwendung finden. *Oett.*

E. Bronnert. Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher Seide[2]). — Bei der Fabrikation *künstlicher Seide* wird *Cellulose als* solche oder nach vorhergehender chemischer Behandlung in Lsg. gebracht, die Lsg. läßt man aus feinen Öffnungen austreten, indem man gleichzeitig das Lösungsmittel entfernt, so daß durchsichtige, glänzende Fäden entstehen, die sich zu Geweben von seideartigem Glanze verspinnen lassen. Nach Chardonett wird künstliche Seide aus einer A.-Ä.-Lsg. von *Nitrocellulose* bereitet und das Gewebe mittels Na_2S-Lsg. denitriert. Mit der Zeit verliert solche Seide einen Teil ihrer Festigkeit und Elastizität. Farbstoffen gegenüber zeigt sie mehr den Charakter der Seide als der Baumwolle. Auch aus Lsgg. von mit NaOH behandelter Cellulose in Kupferoxydammoniak erhält man einen Glanzstoff, der vor dem Färben mit Tanninbrechweinstein gebeizt werden muß. Auch Lsgg. von Cellulose in $ZnCl_2$ geben einen Glanzstoff, der sich analog wie der vorgenannte verhält. *Viscoidseide* wird nach Cross-Bevan aus *Cellulosesulfocarbonat* erhalten, doch ist dieses Verfahren wegen zu großer Kosten bisher praktisch nicht verwertet worden. *Tr.*

Guido Graf Henckel-Donnersmark in Neudeck i. Schles. Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern. [D. R.-P. Nr. 112817][3]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 105347[4]) wurden die Essigsäure und deren Derivate durch die analogen Verbb. der höheren Fettsäuren bzw. der fettaromatischen Säuren ersetzt. Dargestellt wurden: *Cellulosebuttersäureester*, *Celluloseacetobutyrat*, *Cellulosepalmitat* und *Cellulosephenylacetat.* Die in Form leichter Flocken gewonnenen Ester sind sowohl in den Lösungsmitteln des Tetracetats, als auch in Aceton und Essigester l., und zwar um so leichter, je höher das Mol.-Gew. des Celluloseesters ist. *Oett.*

Léo Vignon und F. Gerin. Acetylderivate der Cellulose und der Oxycellulose[5]). — *Cellulose* (aus Baumwolle) und *Oxycellulose* wurden mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$, erstere außerdem auch mit Eisessig und $ZnCl_2$ acetyliert. Das gereinigte Acetylderivat stellt ein weißes Pulver dar, unschmelzbar, unl. in W. und Ä., wl. in A., ll. in Essigsäure, Aceton, Essigäther, Chlf. Die Ausbeute betrug bei der Cellulose 25 bzw. 26, bei der Oxycellulose 40 Proz. Die Analyse ergab für alle drei Prodd. dieselbe, annähernd einer *Tetraacetylcellulose* entsprechende Zus. Das Acetylderivat der Cellulose red. Fehlingsche Lsg. nur scheinbar, es entsteht ein grüner Niederschlag von Cu-Acetat. Dagegen hat das Acetylderivat der Oxycellulose die reduzierende Wirkung der letzteren

---

[1]) Patentbl. 21, 584. — [2]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1900, S. 177—197; Ref. Chem. Centr. 71, II, 749. — [3]) Patentbl. 21, 1105. — [4]) Daselbst 20, 878; vgl. JB. f. 1899, S. 1290. — [5]) Compt. rend. 131, 588—590.

vollkommen beibehalten. Die ursprüngliche Annahme, daß die Cellulos eine primäre und drei sekundäre alkoh. OH-Gruppen enthalte, war so mit durch die Versuchsergebnisse nicht bestätigt worden, auch ist nich sicher erwiesen, daß die Cellulose überhaupt vier alkoh. OH-Gruppe enthält, weil die Rk. nicht glatt verläuft, sondern viel teerartige Neben prodd. liefert. *Fa.*

A. Nastukoff. Über einige Oxycellulosen und über das Molekula gewicht der Cellulose[1]). — Als Ausgangsmaterial diente *Filtrierpapie* als Oxydationsmittel Chlorkalk und $KMnO_4$ (in neutraler und saure Lsg.). Die Oxydationsprodd. zeigen alle Eigenschaften der *Oxycellulose* sie red. Fehlingsche Lsg., geben Hydrazone und färben verd. NaO beim Kochen goldgelb. In 10%iger NaOH lösen sie sich langsam un unvollständig, aber ohne chemische Veränderung. Die Analyse der Oxy cellulosen und ihrer Hydrazone ergab, daß bei der Oxydation mit Chlor kalk ein, bei derjenigen mit $KMnO_4$ zwei O-Atome auf 4 oder 6 Gruppe $C_6H_{10}O_5$ aufgenommen wurden. Die Oxycellulose II ($KMnO_4$) läßt sic durch Na-Amalgam nicht red., durch Br und HNO_3 nicht weiter oxy dieren, dagegen liefert sie beim Erhitzen mit 5%iger alkoh. NaOH ei weißes Pulver, das nicht mehr red. und kein Hydrazon bildet. Hierau läßt sich schließen, daß die Oxycellulosen ein Gemisch oder eine chemisch Verb. zweier Oxycellulosen derselben empirischen Zus. sind: eine der selben ist verhältnismäßig leicht zerstörbar durch Alkali, besitzt redu zierende Eigenschaften und die Fähigkeit, ein Hydrazon zu bilden, di andere red. nicht, bildet kein Hydrazon und unterliegt schwieriger de NaOH-Wirkung. Zur Bestimmung des Mol.-Gew. wurden *Triacetyl cellulose* und *Triacetyloxycellulose* dargestellt und deren Nitrobenzollsg auf Siedepunktserhöhung geprüft. Die Resultate sprechen für ein Mol Gew. von $40\,C_6H_{10}O_5$ für die *Cellulose*, ihr Mol. ist somit kleiner al dasjenige der Stärke. *Fa.*

Léo Vignon. Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie[2] — Die obigen 4 Faserstoffe (der Hanf nach vorhergehender Reinigun durch Na_2CO_3, NaOH, HCl) wurden mit $KClO_3 + HCl$ oxydiert und di erhaltenen Oxycellulosen auf ihr Reduktionsvermögen gegenüber Feh lingscher Lsg. und auf ihr Aufnahmevermögen für Safranin un Methylenblau geprüft, ferner wurden die Osazone dargestellt und ver glichen. Es ergab sich, daß in allen Fällen praktisch dieselbe *Oxy cellulose* entstanden war. *Fa.*

Gabriel Bertrand. Über das Vorkommen von Mannocellulos im Holzgewebe der Gymnospermen[3]). — Während das Holz der Angi spermen (z. B. Buche, Birke, Eiche), wenn man es nach dem Ausziehe mit W. und A. mit 2%iger NaOH behandelt, 15 bis 25 Proz. Hol gummi (Xylan) liefert, gibt dasjenige der *Gymnospermen* (z. B. Tann Fichte, Taxus usw.) bei derselben Behandlung nur Spuren des obige Körpers neben etwas Galactan. Kocht man aber das mit NaOH e schöpfte Holz 24 Stunden lang mit dem 10fachen Gew. 5%iger HC so erhält man bis zu 10 Proz. *Mannose*, die sich in Form des Osazo

---

[1]) Ber. 33, 2237—2243; J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 543—550. —
[2]) Compt. rend. 131, 558—560. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 87—90.

0⁰) isolieren läßt. Die *Mannocellulose* ist somit für die Gymno- charakteristisch. *Fa.*

lliam Porter Dreaper in Braintree und Harry Kneebone ns in West Dulwich, England. Verfahren zur Herstellung von asern aus Cellulose, welche als Ersatz für Seide dienen sollen. . Nr. 113786][1]). — Cellulose wird zweckmäßig unter Zusatz lalkalimetallsalzes und eines die Wasserdichtigkeit bewirkenden Gelatine, die dann durch Formaldehyd unl. gemacht wird) in ischen Zinksalzlsg. aufgelöst und die Lsg. durch feine Öffnungen 'ällfl. eingetrieben. Die gebildeten Fäden werden aufgewunden r erheblicher Streichung getrocknet. *Oett.*

red Marie Paul Bouilliant in Paris. Verfahren, pflanzliche u degummieren und ihnen ein glänzendes, seidenartiges Aus- geben. [D. R.-P. Nr. 105856][2]). — Durch Behandlung der nen Fasern (Ramie) mit einer gesättigten Lsg. von NaCl bei 110⁰ werden Gummi, Harze usw., sowie die in den Fasern ent- Stoffe entfernt. Die Ramiefasern werden mit kaltem W. ge- und hierauf in einem 10%igen Seifenbade durch 2 Stunden Die abermals mit kaltem W. gewaschenen Fasern werden nige Minuten in eine Säurelsg., z. B. in H_2SO_4 von 1 : 1000, cht. Dadurch wird die in den Faserzellen befindliche Seife zers. Fettsäure ausgeschieden, welche die Faser beim Bleichprozeß nd ihr ein glänzendes, seidenartiges Aussehen verleiht. *Oett.*

rles Albert Rigault in Paris. Verfahren zum Entrinden von nzen und Beseitigen der gummiartigen verkittenden Bestand- denselben. [D. R.-P. Nr. 107241][3]). — Man kocht die aufzu- den Pflanzenfasern mit alkalischen Lsgg. von Gerbstoffen, z. B. wäscht und trocknet. Als alkalische Substanzen werden ätzende ensaure Alkalien, Baryt, Strontian und Kalk verwendet. *Oett.*

hur Bouret in Roubaix und Fernand Verbièse in Lille. n zum Entschälen vegetabilischer Fasern. [D. R.-P. Nr. 109847][4]). behandelt die pflanzlichen Fasern bei 100⁰ im Wasserbade mit wäscht dann mit kochendem W.; durch die CO_2 soll die Pectose tin umgewandelt werden. *Oett.*

. Knab in Münchberg, Bayern. Verfahren zur Veredlung 'aser. [D. R.-P. Nr. 113637][5]). — Ungesponnene, gesponnene webte Jutefasern werden mit 30- bis 35%iger Alkalilauge bei 5⁰ behandelt, gut durchgequetscht und etwa 1 Stunde stehen hierauf ausgeschleudert und in verschlossenen Behältern oder einer Temperatur von 40 bis 50⁰ etwa 24 Stunden lang aus- wodurch der anhaftende Pflanzenleim gänzlich zur Lsg. gebracht e mit W. ausgelaugten, ausgeschleuderten, durch ein Emulsions- möl, KOH und etwas W.) geführten Fasern werden leicht aus- n und wiederholt 24 Stunden bei 75⁰ stehen gelassen, dann it ausgekocht, geschleudert und getrocknet. *Oett.*

u Emma Horsey in Corcelles, England. Verfahren zur Zu- g von Kokos- und ähnlicher Faser als Ersatz für Roßhaar.

---

atentbl. **21**, 1223. — [2]) Daselbst, S. 36. — [3]) Daselbst, S. 163. — t, S. 676. — [5]) Daselbst, S. 1222.

[D. R.-P. Nr. 115628][1]). — Die gewaschene und mit Alaunlsg. imprägnierte Faser wird abermals gewaschen und dann bei Temperature unter 100° getrocknet. Hierauf wird die Faser in einer Auflösung vo Borax, Gummi arabicum, Lack und eventuell Färbemitteln in W. ein geweicht. Die so behandelte Faser ist undurchdringlich für Feuchtigkeit, geruchlos, elastisch, klebt nicht zusammen, verfilzt nicht, brich nicht, nimmt kein Ungeziefer auf und behält auch zusammengeball ihre Elastizität. *Oett.*

E. Krusche in Pabianice b. Lodz. Verfahren zur Herstellun eines filzartigen Stoffes aus Cellulose. [D. R.-P. Nr. 106043][2]). — Baumwolle, Jutefaser, Watte usw. wird in dünner Schicht auf einer Kupfer platte ausgebreitet und mit Kupferoxydammoniaklsg. begossen. Durc Begießen mit Lauge wird die teilweise gelöste Cellulose als gallertartig Masse ausgefällt, welche die noch vorhandenen Fasern bei Anwendun von Druck zu einem gleichmäßigen Stoff zusammenklebt, welcher hier auf in H_2SO_4-Lsg. gewaschen wird. Wird statt Lauge Schwefelsäurelsg in entsprechender Menge und Konz. verwendet, so erhält man ei weicheres, weniger widerstandsfähiges Prod. *Oett.*

Charles Henry Stearn in Westminster. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viscose. [D. R.-P. Nr. 108511][3]). — In W. gelöste Viscose (Viscoid) wird durch eng Öffnungen oder Schlitze in ein Chlorammoniumbad gespritzt. Die Fäde können sofort verzwirnt und aufgespult werden. Die Bogen oder Film sollen für photographische oder kinematographische Zwecke Verwendun finden. *Oett.*

Axel Krefting in Christiania. Verfahren zur Herstellung vo Platten und Gegenständen aus Tang. [D. R.-P. Nr. 106965][4]). — D l. tangsauren Salze werden entweder für sich oder mit pflanzlichen od mineralischen Stoffen gemischt in Formen gebracht und nach dem Trockne durch Säuren oder Lsgg. von Metallsalzen wasserunl. gemacht. Durc Zusatz von Glycerin oder Zucker zur Lsg. der tangsauren Salze werde die Gegenstände biegsam und elastisch gemacht. Die Masse kann auc mit trocknenden Ölen, Metallseifen oder harzartigen Stoffen gemisch werden. *Oett.*

Oliver Zeland in Stockholm. Verfahren und Einrichtung zu Herstellung von Baumaterial aus Torfmasse und dgl. [D. R.-P. Nr. 114414][5]). — Die durch Pressung und Erwärmung getrocknete Materialien aus Torfmasse werden in einen elektrischen Stromkreis ei geschaltet, um die letzten Spuren der in der Masse enthaltenen F elektrolytisch zu zersetzen. *Oett.*

Adolf von Feszty in Esterháza, Ungarn. Verfahren zur Herstellung von Papiermasse aus dem Wurzelfilz des Schilfrohrs. [D. R.-P. Nr. 106468][6]). — Man kocht den gewaschenen Wurzelfilz des Schilfrohrs (Phragmites communis) mit einer schwachen Lsg. von Kalkhydr oder Ätzkali oder Alkalicarbonat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druc (2 bis 6 atm.), wäscht aus und bleicht die erhaltene Masse. *Oett.*

---

[1]) Patentbl. 21, 1569. — [2]) Daselbst, S. 14. — [3]) Daselbst, S. 452. — [4]) Daselbst, S. 82. — [5]) Daselbst, S. 1529. — [6]) Daselbst, S. 69.

Beddies in Berlin. Verfahren zum Reinigen und Bleichen r die Papierfabrikation. [D. R.-P. Nr. 112168][1]). — Die zwischen poröse anorganische Materialien (Kalk und Koks) Torfmasse wird der Einw. des Luft-O unter Zuhilfenahme er Bakterien unterworfen. Durch den Entwässerungs- und eß wird eine gereinigte und gebleichte, für die Papier-geeignete Torffaser erhalten. *Oett.*

ortzing in Berlin. Verfahren, um photographische Platten mit Kollodiumemulsion zur Kolorierung mit Eiweiß- und n jeder Art vorzubereiten. [D. R.-P. Nr. 109839][2]). — sche Platten oder Papiere mit Kollodiumemulsion werden lischung von A. und Essigsäure begossen und mit einer on Ä. und A. nachgespült. Sie nehmen dann die Farben *Oett.*

r Piepgras in Düsseldorf. Verfahren, vegetabilisches zum Beschreiben und Bezeichnen geeignet zu machen. . 110268][3]). — Mit Glycerin und eventuell mit Alaunlsg. s Pergament wird mit tierischem oder Pflanzenleim be-getrocknet. Dem Leim können Tonerde oder färbende tzt werden. *Oett.*

s Thür in Salzburg. Verfahren zur Herstellung erhabener n auf Holz, Leder u. dgl. [D. R.-P. Nr. 108307][4]). — ieft erscheinenden Stellen läßt man konz. H_2SO_4 einwirken. . von konz. H_2SO_4 auf die ganze Holzfläche werden die zteile aufgelöst, während die Fladern des Holzes plastisch . *Oett.*

Valentin Simpson in London. Verfahren zum Imprägolz. [D. R.-P. Nr. 109324][5]). — Man behandelt das Holz 5%igen Lsg. eines Gemisches von phosphorsaurem und em NH_3 und eines wasserl. Zinksalzes. *Oett.*

Buchner in München. Verfahren zum Imprägnieren von [D. R.-P. Nr. 111323][6]). — Das Holz wird zum Zweck mit Lsgg. von Chromoxydsalzen, speziell Chromalaun, bei einige Stunden gekocht. *Oett.*

Schenkel in Dortmund. Verfahren zum Imprägnieren von -P. Nr. 113419][7]). — Zur Verminderung der Brennbarkeit wird dasselbe mit einer Lsg. von $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ in W. *Oett.*

nd Eisemann in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Holz und anderen ligninhaltigen Stoffen. [D. R.-P. [8]). — Man erhitzt Holz oder andere ligninhaltige Stoffe re Stunden unter Druck mit Anilin oder dessen Homologen. e Lsg. wird abgepreßt, eingeengt und durch Ä., P. Ä. u. dgl. efällt. Das gefällte Prod. stellt den direkt zu verwendenden *Oett.*

---

tbl. **21**, 1003. — [2]) Daselbst, S. 609. — [3]) Daselbst, S. 748. — , 303. — [5]) Daselbst, S. 541. — [6]) Daselbst, S. 878. — [7]) Da-. — [8]) Daselbst, S. 1479.

Heinrich Seidel. Über Sulfitcelluloseablauge[1]). — Alles, wa über die chemische Zus. (Hauptbestandteil *ligninsulfosaurer Kalk*) de obigen Lauge bis jetzt bekannt geworden ist, wird im Zusammenhan eingehend besprochen, ebenso die zahlreichen Vorschläge zu ihrer prak tischen Verwertung. Vf. hält nur die Verwendung des *ligninsulfosaure Natriums* zum *Beizen der Wolle*[2]) für aussichtsvoll. *Fa.*

Heinrich Seidel. Über die Sulfitcelluloseablauge. (Nachtrag — Vf. nimmt an, daß die Lsg. des *Lignins* durch SO_2 in folgende Weise vor sich geht: $X.CH:CH.Y + SO_3H = X.CH_2.CH(SO_3H).$ Die so gebildete *Ligninsulfosäure* wird dann unter höherem Druc gemäß folgender Gleichung zersetzt: $X.CH_2.CH(SO_3H).Y = X.C$ $.CHOH.Y + SO_2$. Die eigentliche Ligninsubstanz enthält run 64 Proz. C, 6 Proz. H und 30 Proz. O. Eine Bestätigung dieser An sicht findet Vf. in den Mitteilungen von P. Klason[4]), welcher de *ligninsulfosauren Kalk* die Formel $C_{18}H_{19}O_8SCa_{1/2}$ zuschreibt. Das Ve fahren von Dorenfeldt: Ausnutzung des Heizwertes der Sulfitablau unter gleichzeitiger Regeneration des S, welches schon praktisch au geübt wird, dürfte ebenfalls eine Zukunft haben. *Fa.*

L. J. Dorenfeldt. Verfahren zur Vernichtung der Sulfitzellsto ablaugen. [D. R.-P. Nr. 113435][5]). — Der in bekannter Weise g wonnene Verbrennungsrückstand der mit Soda neutralisierten, zu Trockne gedampften und mit fein verteiltem $CaCO_3$ versetzten Ablaug wird zur Wiedergewinnung der Na_2CO_3 ausgelaugt und der Rückstan behufs Gewinnung von auf S zu verarbeitendem H_2S und von im Proz wieder verwendbarem $CaCO_3$ in Ggw. von H_2O mit CO_2 behandelt. *O*

Karl Koppert, i. Fa. J. F. Kammerer, Chem. Fabrik, G. m. b. H in Ludwigsburg. Verfahren zur Herstellung von Wichse. [D. R.- Nr. 114401][6]). — Statt des Glycerins, der Gummilsg. oder der Melasse e hält die Wichse einen Zusatz von eingedickter Sulfitzellstoffablauge. *Oe*

L. J. Dorenfeldt in Rheindürkheim. Verfahren zur Verbrennun der Zellstoffablaugen. [D. R.-P. Nr. 106021][7]). — Eine rationelle un geruchlose Verbrennung der Laugen unter Gewinnung ihrer Salze reinem, geschmolzenem Zustande bei kontinuierlicher Arbeit wird e reicht durch Einführen der eingedickten Laugen in einen rotierend Ofen in gleicher Richtung mit dem zur Inbetriebsetzung oder Betrie erhaltung des Ofens bestimmten Heizmittel bzw. der erforderlich Verbrennungsluft. *Oett.*

A. Luck und C. F. Cross. Eine Untersuchung der Cellulos nitrate[8]). — Die Untersuchungen sind lediglich vom technischen Stan punkte ausgeführt worden und haben ergeben, daß die Nitrierung v Cellulose, die den Viscoseprozeß (Thiocarbonat) durchgemacht hat, e mit dem gewöhnlichen identisches Prod. liefert. Ferner wurde gefunde daß das Auswaschen der letzten Spuren der Nitriersäure keinen wesen lichen Einfluß auf die Beständigkeit des Endprod. hat, ebenso das Extr hieren mit A., Bzl. und ähnlichen indifferenten Fll.; dagegen erhöh

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 951—956. — 2) D. R.-P. Nr. 996 — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1307—1308. — 4) E. Kirchner, D Papier, S. 138 ff. — 5) Patentbl. 21, 1118. — 6) Daselbst, S. 1478. — 7) D selbst, S. 4. — 8) Chem. Soc. Ind. J. 19, 642—644.

ıit wäss. Aceton die Beständigkeit der *Nitrocellulose* be-
Aceton + 7 W.). Die Verunreinigungen, welche die
e unbeständig machen, geben mit Zn- und Pb-Salzen in
akteristische Fällungen, welche Rkk. für einen eventuellen
eß daher in Frage kämen. Reine Nitrocellulose erleidet
it W. geringe Zers. und wird dadurch wieder unbestän-
ıkturlose oder nichtfaserige Nitrocellulose kann aus Vis-
werden und ist in ihren Eigenschaften der faserigen
trukturlose Nitrocellulose zeigt eine größere D. als die
Bsch.

on. Über die Nitrocellulosen[1]). — Vf. hat schon früher[2])
itrocellulose Fehlingsche Lsg. red. Nunmehr wurden
n *Cellulose* und von *Oxycellulose* das eine Mal bis zum
a dem Trinitroderivat entsprechend), das zweite Mal nur
ungefähr bis zum Mononitroderivat) nitriert. Alle vier
en gegenüber Fehlingscher Lsg., annähernd dasselbe
nögen, und zwar etwa 1/5 desjenigen des Invertzuckers.
ycellulose reduzierend wirkt, so ist aus obigem Ergebnis
iß bei Einw. von HNO_3 auf Cellulose nicht Nitrocellulose,
xycellulose entsteht. *Fa.*

on. Über die Reduktion der Nitrocellulosen[3]). — *Oxy-*
te Cellulose und *nitrierte Oxycellulose* wurden mit $FeCl_2$
lurch unter Entw. von NO die Nitrogruppen zerstört
Reduktionsvermögen gegenüber der Fehlingschen Lsg.
e Einw. des $FeCl_2$ nur wenig geändert. Ferner lieferten
prodd. noch Osazone, ein Beweis dafür, daß bei der
Nitrocellulose mit $FeCl_2$ *Oxycellulose* entsteht. Daß
twa sekundär entstanden war, konnte dadurch gezeigt
llulose bei Behandlung mit $FeCl_3$ keinerlei Oxycellulose
rt man dagegen nitrierte Cellulose mit $(NH_4)_2S$, so wird
ydgruppe zerstört und Cellulose oder Hydrocellulose ge-
'ehlingsche Lsg. nicht mehr red. *Fa.*

ttmann. Über Stabilitätsproben für Schießbaumwolle
Pulver[4]). — Vf. weist die von Spica gegen seine
obe vorgebrachten Einwände zurück und will später auf
zurückkommen. *Fa.*

kell in London. Verfahren zur Herstellung von Schieß-
rocellulose. [D. R.-P. Nr. 114499][5]). — Aus l. Nitro-
nit Hilfe von Äthylalkohol und Aceton als Gelatinierungs-
s Pulver hergestellt, dasselbe nitriert und hierauf in
› in eine heiße Lsg. von 1 Tl. KNO_3 und 5 Tln. $Ba(NO_3)_2$
getaucht, getrocknet und poliert.

n weiteren Patent desselben, „Verfahren zur Herstellung
r" [D. R.-P. Nr. 114500][6]), wird die getrocknete Nitro-
ilfe von Lösungsmitteln zunächst gekörnt, nach Ver-

end. 131, 509—511. — [2]) JB. f. 1898, S. 1378. — [3]) Compt.
32; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Zeitschr. angew.
92. — [5]) Patentbl. 21, 1441.

dunstung des Lösungsmittels mit einer Kollodiumschicht überzogen erst dann gedichtet und mit Paraffin poliert. Hierdurch sollen durch Verdunsten des Lösungsmittels in den Pulverkörnern entstehen Hohlräume durch das nachfolgende Dichten wieder entfernt wer wodurch eine Verzögerung der Verbrennung der Pulverladung er wird. *Oet*

Lucien Louis Béthisy in Paris. Verfahren zur Herstellung e unentzündlichen Celluloidmasse. [D. R.-P. Nr. 110012][1]). — Der Nitrocellulose und Campher bestehenden Mischung wird eine aus Öl, Vaselinöl, Essigäther, Chlorzink und Gelatine hergestellte Pa welcher auch noch Albumin, Glimmer, Alaun und Asbest beigemi werden können, zugesetzt. *Oet*

Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Neckar Mannheim. Verfahren zur Herstellung von ebenholzartigem Cellul [D. R.-P. Nr. 109738][2]). — Um ein Celluloid mit rauher Oberfläche erhalten, werden demselben grobkörnige schwarze oder schwarz gefä Fremdkörper beigemengt, welche sich nicht mit dem Celluloid zu e homogenen Masse vereinigen. *Oet*

F. G. Kohl in Marburg a. d. L. Verfahren zur Herstellung e celluloidähnlichen Masse. [D. R.-P. Nr. 114278][3]). — Eine zur Herstell der lichtempfindlichen Schicht für photographische Platten ganz beson geeignete Masse wird erhalten, wenn man zu einer Lsg. von Kollodi wolle in Eisessig Gelatine zufügt und hierauf nach hinreichender E des Eisessigs auf die Gelatine mit A. versetzt. Die Lsg. wird zur Tro gebracht und die getrocknete Masse ausgewaschen. *Oe*

Carl Löschner in Königl. Weinberge b. Prag und Otto V hartitz in Prag. Verfahren zur Behandlung von Celluloidwalzen, sie zur Aufnahme phonographischer Aufzeichnungen geeignet zu mac [D. R.-P. Nr. 115466][4]). — Die Celluloidwalze wird wiederholt i eingetaucht oder dessen Dämpfen ausgesetzt. *Oe*

The Publishing, Advertising and Trading Syndic Limited, in London. Verfahren zum Imprägnieren von Geweben Celluloidlösungen von wechselnder Dichte und wechselndem Ölge [D. R.-P. Nr. 112097][5]). — Das Gewebe wird mit Celluloidlsgg. verschiedener Konz. und von verschiedenem Ölgehalt getränkt. erhaltene Gewebe besitzt eine sehr biegsame Oberfläche. *Oe*

Vl. Staněk. Über einen automatischen Apparat zur Bestimm der Pentosane[6]). — Nach der Methode von Chalmot-Tollens zur stimmung der *Pentosane* muß nach dem Auffangen von je 30 ccm Dest die verflüchtigte Fl. durch einen Anteil 12%iger HCl ersetzt wer Um das Nachgießen der letzteren zu vermeiden, hat Vf. eine Vorr tung an dem Dest.-App. angebracht, welche die Nachfüllung automa bewirkt. Der App. ist in Skizze wiedergegeben, und aus der Besch bung desselben ergibt sich auch sein Funktionieren. Den App. fe die Firma F. Huněk, Prag, an. *Bsc*

---

[1]) Patentbl. **21**, 681. — [2]) Daselbst, S. 593. — [3]) Daselbst, S. 143 [4]) Daselbst, S. 1575. — [5]) Daselbst, S. 985. — [6]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böh **24**, 227—230; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 788.

le. Untersuchungen über Karamel. III. Zur quantitativen [1]). — In einer früheren Mitteilung [2]) ist die quantitative des *Karamelans* mittels des Spektroskops beschrieben. Für le sind die angegebenen Vorschriften genau einzuhalten, 22 mm betragende Länge des Absorptionskästchens. Zuhichtlänge bedingt mit gewisser Regelmäßigkeit ein Fort- Absorption auf die *D*-Linie zu. Auch wenn kein Kara-$_8O_9$, vorliegt, ändert sich das Spektrum. Bei gleicher Konz. chte gewöhnliche Zuckerkaramelanlsg. das Spektrum um eil früher aus. Fe-Salze entfernt man durch Behandeln l Ausfällen des Fe mit getrocknetem H_2S. Gleiche Mengen yl- bzw. Monobenzoylkaramelan, in Eisessig gelöst, gaben eine bei der *E*-Linie beginnende, für das zweite eine bei sichtbar werdende Absorption. *Tr.*

Amine.

le. Eine neue Synthese sekundärer Amine [3]). — Vf. hat ne Rk. mitgeteilt, nach der beim Kochen von Salicylsäurenit Anilin in der Hauptsache *Methylanilin* und Phenol gen. Es hat sich nun ergeben, daß die Rk. mit anderen alicylsäure nicht so glatt verläuft, jedoch wird beim Einrockenem NH_3 in siedenden Salicylsäuremethylester *Di-* gebildet, welches mit dem NH_3-Strom übergerissen wird. an das Gas in W., säuert mit HCl an und dampft ein, so rch absoluten A. das Dimethylamin vom Salmiak trennen. von primärem und tertiärem Amin konnte nicht beobachtet nerkenswert ist noch die Darst. von *Isoamylsalicylsäure-* leicht und in guter Ausbeute durch dreistündiges Kochen icylsäure, 100 ccm Amylalkohol und 15 ccm konz. H_2SO_4 st. *Bsch.*

berg. Zur Diagnose der primären und sekundären Amin-Der bekannten, vom Vf. entdeckten Methode, d. h. der ng primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Benzollfonchlorid und Alkali haften, wie von anderer Seite ern ist, gewisse Mängel an, so daß die Methode an praktiverliert. Vf. glaubt nun im *β-Anthrachinonsulfonchlorid* ein nden zu haben, welches die Diagnose höherer fetter und er Basen leicht ermöglicht, wo die Benzolsulfonchloridagte. Zu diesem Zwecke bringt man zu der zu prüfenden NaOH, sowie fein verteiltes Anthrachinonsulfonchlorid, sorgt ben für möglichst gleichmäßige Verteilung des Chlorids, ftig, erhitzt dann vorsichtig zum Sieden, um nicht anhlorid zu zers., übersättigt nach dem Abkühlen mit HCl

hr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 611—613; Ref. Chem. Centr. 71, II, itschr. Ver. Rüb.-Ind. 49, 839; vgl. JB. f. 1899, S. 1307. — n. J. 24, 276—281. — [4]) Daselbst 24, 45—59. — [5]) Ber. 33,

und filtriert das gebildete Amid ab. Das durch Umkristallisieren a A. gereinigte Amid löst man dann in der eben zureichenden Men heißen A. und gibt zur warmen Fl. $^1/_2$ ccm 25$^0/_0$ige KOH. Bleibt d Färbung unverändert, so lag ein sekundäres Amin vor, während in Gg eines primären Amins die Fl. sich intensiv gelb bis gelbrot färbt. B schrieben sind in der Arbeit die folgenden Verbb.: *β-Anthrachinonsulfo n-heptylamid*, $C_{21}H_{23}O_4NS = C_{14}H_7O_2 . SO_2NHC_7H_{15}$, kaum gelbli gefärbte Nädelchen, Smp. 160^0, *β-Anthrachinonsulfonmethylanili* $C_{21}H_{15}O_4NS = C_{14}H_7O_2 . SO_2N(CH_3)C_6H_5$, farblose oder schwach gel liche Nädelchen, Smp. 182^0. *Tr.*

L. Musselins. Die Acetylierung von primären und sekundär Aminen[1]). — Es sollte in dieser Arbeit hauptsächlich der Einfluß d Zus. und Struktur der primären und sekundären Amine auf die Bildu von Derivaten des Acetamids festgestellt werden. Zu diesem Zwec wurden zuerst die Acetate der folgenden Amine festgestellt: *Meth Äthyl-*, *Propyl-*, *Isobutyl-*, *Isoamyl-* und *Heptylamin*, und zwar durch Z sammenbringen mol. Mengen der abgekühlten — wenn nötig, auf t unter 0^0 — Säure und des Amins. Meistens wurden dickflüssige Ö erhalten, die in einigen Fällen, bei langem Stehen über H_2SO_4 und Ca fest wurden. Die Reinheit dieser Acetate wurde durch die Analyse fe gestellt. Die Verwandlung in Amide geschah in der Weise, daß ei abgewogene Menge Acetat in einem geschmolzenen Röhrchen eine Ze lang in der Atmosphäre des sd. Nitrobenzols, also bei 212^0, erhi wurde. Nach Beendigung des Versuchs wurde der unverändert g bliebene Rest durch Titration bestimmt. Es wurde bei allen der e reichte Gleichgewichtszustand, sowie die Geschwindigkeit der Umsetzu während der ersten halben Stunde bestimmt, welche Auskunft über d Einfluß der Isomerie des C-Radikals geben sollte. Das wurde aber nic erreicht, weil die Temperatur zu hoch war und die erhaltenen Zahl für die Umsetzung so hoch sind, daß der Einfluß der Struktur nic hervortritt. Die Versuche ergaben hier analoge Resultate wie bei d Darst. der Säureamide aus den Säuren und NH_3. Während man na der bekannten Hoffmannschen Rk. zur Darst. der Amine niem höhere Ausbeute als 80 Proz. erhalten kann, gelingt es nach der Metho des Vfs., bessere zu erlangen, z. B. beim *Heptylamin* 97,75 Proz. d theoretisch berechneten Menge des Acetylderivats. Analoge Result wurden auch für die sekundären Amine erhalten, von denen das *D methyl-*, *Diäthyl-*, *Dipropyl-*, *Diisobutyl-* und *Diisoamylamin* verwen wurden. Die Darst. ihrer Acetate und ihre Verwandlung in Acet derivate geschah ganz wie bei den primären Aminen. Sie unterschei sich von den vorhergehenden nur dadurch, daß sowohl die Zahlen f den Gleichgewichtszustand als auch für die Umsetzung während d ersten halben Stunde geringer als bei den primären Aminen sind, z.

	Geschwindigkeit in 30 Min.	Grenzzustand
Essigsaures Äthylamin	87,50 Proz.	94,42 Proz.
„ Diäthylamin	40,74 „	84,22 „

Luc.

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 29—35.

L. Menschutkin. Eine Reaktion zur Unterscheidung von ver- substituierten Aminen der Grenzkohlenwasserstoffe [1]). — Vf. das von L. Musselins [2]) ausgearbeitete Verfahren als Unter- gsmerkmal für primäre, sekundäre und tertiäre Amine vor. Amine liefern beim Erhitzen keine Acetylderivate, während die ren und primären zwar acetyliert werden, aber mit verschiedener ndigkeit, indem die primären gewöhnlich doppelt so schnell als ndären reagieren. Man führt den Versuch derartig aus, daß iimol. Mengen Essigsäure und Amine in ein Röhrchen bringt, zugeschmolzen und in Dämpfen von Nitrobenzol 30 Min. erhitzt Man läßt dann erkalten, öffnet das Röhrchen und titriert mit Die primären Amine liefern in 30 Min.: Methylamin 70 Proz., rimäre Amine von 87,5 bis 95,5 Proz. Acetylderivat, die sekun- ben aber nur etwa 40 bis 50 Proz. Da das Dimethylamin die ndigkeit = 89,8 Proz. aufweist, so ist es wahrscheinlich, daß ylierten sekundären Amine eine etwas höhere Geschwindigkeit n. aufweisen werden als 50 Proz. *Lw.*

Menschutkin. Versuch einer Untersuchung des Einflusses enketten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen ien und geschlossenen Ketten (Artikel V). Bemerkung über windigkeit der Verbindung von gesättigten sekundären Aminen nhydrinen [3]). — L. Musselins [4]) gibt folgende Zahlen für die n Essigsäure auf sekundäre Amine bei 212,5° an:

	Geschwindigkeit in 30 Min.	Gleichgewicht
es Dimethylamin	84,80 Proz.	92,23 Proz.
Diäthylamin	40,74 „	78,32 „
Dipropylamin	51,65 „	84,22 „
Diisobutylamin	41,59 „	82,11 „
Diisoamylamin	50,80 „	84,09 „

bei dieser Tabelle auf, daß sowohl die Zahlen für den Grenz- als für die halbstündigen Geschwindigkeiten vom Diäthyl- zum amin steigen, dann beim Diisobutylamin fallen und beim Diiso- wieder steigen. Vf. zeigt nun, daß bei der Rk. zwischen den en Aminen und Allylbromid sich dieselbe Unregelmäßigkeit dem auch hier die Geschwindigkeit beim letzten Gliede steigt, us folgender Tabelle ersichtlich ist:

	K
Allylbromid + Dimethylamin	30833
„ + Diäthylamin	4952
„ + Dipropylamin	2910
„ + Diisobutylamin	718
„ + Diisoamylamin	1384

russ. phys.-chem. Ges. 32, 40—41. — [2]) Vgl. das vorangehende — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 41—45. — [4]) Daselbst, S. 29—35; ngehendes Referat.

Daß diese Veränderung der Geschwindigkeiten durch die Struktur d C-Kette bedingt ist, zeigt Vf. durch folgende Tabelle, in der die G schwindigkeiten bei der Rk. von Bromallyl mit NH_3, primären u sekundären Aminen zusammengestellt sind:

Primäre Amine:	K
NH_3	1380
$NH_2.CH_3$	8302
$NH_2.CH_2.CH_3$	3807
$NH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	3783
$NH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	1240
$NH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_3$	2985
Sekundäre Amine:	
$CH_3.NH.CH_3$	30833
$CH_3.CH_2.NH.CH_2.CH_3$	4952
$CH_3.CH_2.CH_2.NH.CH_2CH_2CH_3$	2910
$(CH_3)_2CH.CH_2.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$	718
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	1384

Für die ersten beiden sekundären Amine (Dimethyl- und Diäthylam führt also die Einführung der zweiten C-Kette eine Geschwindigke erhöhung herbei, bei den übrigen (Dipropyl-, Diisobutyl- und Diisoam amin) dagegen eine Geschwindigkeitserniedrigung. Beim Ersatz H im NH_3 durch eine C-Kette wird die Geschwindigkeit erhöht. I beim Diisoamylamin die Geschwindigkeit eine höhere als beim Di butylamin ist, erklärt Vf. dadurch, daß im ersteren die CH_3-Gruppe der NH-Gruppe weiter als im letzteren entfernt ist. *Lu*

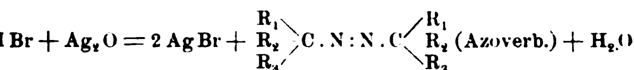
L. Mamlock und R. Wolffenstein. Zur Einwirkung Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine[1]). — Einw. von H_2O_2 auf Dipro amin führt zu *Dipropylhydroxylamin*, $(C_3H_7)_2N.OH$. Weißes, in A., Ä. l. Prod., Sdp. 72 bis 74°, zeigt alkalische Rk. und besitzt genehm würzigen Geruch, red. Cu- und Ag-Lsg., Zn und HCl red zu Dipropylamin. Gibt mit 33%iger $NaHSO_3$-Lsg. *Dipropylsulfan säure*, $(C_3H_7)_2.N.SO_3H$, die aus dem Na-Salz durch HCl in bei 1 schm. Kristallen erhalten wird. *Tripropylaminoxyd* bildet sich bei E von H_2O_2 auf Tripropylamin in Ggw. von Aceton als kristallinisch starrender, an der Luft zerfließlicher Körper von basischen Eigenscha *Pikrat*, $C_{15}H_{24}O_8N_4$, Kristalle, Smp. 130°. In der Hitze zerfällt es weder in Propylen und Dipropylhydroxylamin oder es wird Tripro amin zurückgebildet. Vff. sind ferner bezüglich des *Vinylamins* n der Ansicht von Marckwald, welcher diese Base als cyklische Imin betrachtet. *T*

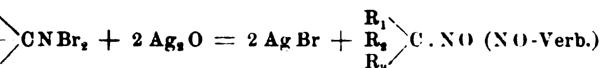
J. v. Braun. Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Ami — Untersucht sind vom Vf. folgende Basen: Methyldipropylamin, propylamin, Methyläthylanilin, Methylpropylanilin, Dipropylamin, phenylamin, Äthyldipropylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Ät propylanilin, Methyldiphenylamin, Tribenzylamin. Die Untersuch zeigte, daß die Reaktionsfähigkeit in sehr engem Zusammenhange der Art und Größe der C-Ketten stand. Bei Ausführung der Rk. wu

[1]) Ber. 33, 159—161. — [2]) Daselbst, S. 1438—1452.

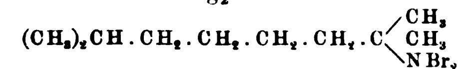
en Komponenten mit und ohne Lösungsmittel (Ä.) bei ge-
er höherer Temperatur zusammengebracht. *Äthyldipropyl-*
8 bis 130°, *Methyldipropylamin*, Sdp. 113 bis 114°, sowie
reagierten sehr heftig mit BrCN, so daß man letzteres
h bei guter Kühlung zufügen kann. Beim nachherigen
dem Wasserbade destilliert Methyl-, Äthyl- bzw. Propyl-
nd der Rückstand gibt *Dipropylcyanamid*, $(C_3H_7)_2N.CN$,
dem der bei 67° schm. *as-Dipropylsulfoharnstoff*, $(C_3H_7)_2N$
halten wird. Nebenprodd. bei obiger Rk. sind die Brom-
ur Rk. gebrachten Basen. Einw. von BrCN auf *Dimethyl-*
neben *Phenyltrimethylammoniumbromid*, $C_6H_5N(CH_3)_3Br$
0° unter Zers. schm. Kristalle), zu *Phenylmethylcyanamid*,
$_{10}$ 134°, welches in *as-Phenylmethylsulfoharnstoff*, Smp. 106°,
urde. Bei der Umsetzung von *Methyläthyl-* und *Diäthyl-*
CN resultierte *Äthylphenylcyanamid*, Sdp.$_{10}$ 137 bis 138°.
bereitete *Äthylphenylsulfoharnstoff* schm. bei 114°. Bei
, *Äthylpropyl-* und *Dipropylanilin* ergab die Rk. *Propyl-*
id, Sdp.$_{10}$ 140 bis 142°. *Methyldiphenyl-* und *Triphenyl-*
nit BrCN bei gewöhnlicher Temperatur keine Rk. *Di-*
agiert mit BrCN im geschlossenen Gefäße bei 60 bis 70°
von *Diphenylcyanamid*, $(C_6H_5)_2N.CN$, Smp. 73°. Hieraus
-Diphenylsulfoharnstoff, Smp. 210°. *Tribenzylamin* gab mit
zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 70° *Dibenzylcyan-*
4°, Sdp. 230 bis 240°, im Vakuum. Der entsprechende
foharnstoff schm. bei 139°. *Tr.*

ner. Über die Einwirkung von Silberoxyd auf Brom-
rtiärer Stellung der Amidogruppe. (I. Abhandlung [1]). —
e die Einw. von Ag_2O auf Amine, welche eine tertiär ge-
-Gruppe enthalten, in der Hoffnung, eine der beiden Rkk.
:





frisch bereitetes Ag_2O auf



ese Verb. wurde durch Bromierung des Amins, Sdp.$_{758}$ 190°,
aus dem tertiären Nitrodiisoamyl nach dem Verfahren von
[2]) dargestellt wurde. Das Dibromamin setzt sich als schwere
. Nach dem Reinigen wurde sie mit Ag_2O zuerst bei 0°,
behandelt, und es entstand eine menthenähnlich riechende
59 bis 162°, $D._0^{20}$ 0,7475, deren Struktur wahrscheinlich
$H_2)_3.CH:C(CH_3)_2$ ist. Daneben bildete sich noch Essig-

phys.-chem. Ges. **32**, 381—385. — [2]) Ber. **28**, 1855; JB. f.

säure. Bei der analogen Einw. von Ag_2O auf das Bromierungsp des Amins, Sdp.$_{755}$ 122 bis 124°, D.$^{20}_{0}$ 0,7904, welches aus der tertiä NO_2-Verb. entsteht, die als Nebenprod. bei der Nitrierung des H naphtens aus Petroleum entsteht, bildete sich ebenfalls ein ungesätti Kohlenwasserstoff neben einem Bromid, Sdp. 160 bis 170°. Vf. ni an, daß sich der Gang der Rk. so erklärt, daß zuerst ein Bromid steht, das die Elemente des HBr abspaltet und einen ungesätti Kohlenwasserstoff liefert. Wieso aber dieses Bromid aus dem Broma entsteht, soll weiter untersucht werden. *La*

W. Marckwald. Über das Dimethylenimin[1]). — Nach Du und A. E. Macintyre[2]) soll das „Vinylamin", welches aus Bromät amin durch HBr-Abspaltung entsteht, deshalb nicht als cyklisches methylimin anzusehen sein, weil analog aus Chlorcamphanamin Alkali ein primäres Amin entsteht. Vf. verteidigt daher seine Ans und bringt u. a. als Beweis vor, daß in dem genannten Rk.-Prod. methylenimin) keine doppelte Bindung enthalten sein könne, dafür spre das Verhalten der Base gegen $KMnO_4$, die bei gewöhnlicher Tempera weder in alkalischer, noch in neutraler oder saurer Lsg. auf KM reduzierend wirkt. Es sei demnach die von Gabriel als *Vinylamin* zeichnete Base als Äthylenimin oder Dimethylenimin anzusprechen.

Arthur Lachman. Über das Diäthylhydroxylamin[3]). — Vf. h in einer früheren Mitteilung[4]) auf eine eigenartige Rk. zwischen phenylnitrosamin und $(C_2H_5)_2Zn$ hingewiesen. Bei genannter Rk. stand ein Additionsprod., das von W. ohne Gasentw. unter Entsteh von $Zn(OH)_2$, Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin zers. wurde. letztgenannte Prod. konnte Vf. allerdings nur durch seine Überführ in $(C_2H_5)_2NH$ charakterisieren. Vf., dem es nunmehr gelungen ist, $(C_2H_5)_2N.OH$ mittels der Zinkäthylsynthese darzustellen, knüpft nächst theoretische Betrachtungen an diese Einw. von Zinkäthyl N-O-Verbb. Der experimentelle Teil enthält die Beschreibung der Da *Diphenylnitrosamins* aus Diphenylamin, hieran schließt sich die Da des *Diäthylhydroxylamins*, welche durch Einw. von Diphenylnitrosa auf eine Bzl.-Lsg. von $(C_2H_5)_2Zn$ geschieht, sowie die Trenn des Hydroxylaminderivats von den anderen Rk.-Prodd. und schließ seine Reinigung. Das reine *Diäthylhydroxylamin*, $C_4H_{11}ON$, bildet farblose, ölige Fl. von eigenartigem, aromatischem Geruch, Sdp.$_{15}$ bis 49°, Sdp.$_{100}$ 79 bis 80°, Sdp.$_{750}$ 130 bis 135°. Die Base ist gemein flüchtig, selbst mit Ä., sie ist ll. in W., A., Ä., Chlf. und wl. in Ligroin; in zugeschmolzenen Gefäßen ist sie haltbar, sonst sie schwach gelblich, D.$^{15}_{15}$ 0,8784. Die Base ist nur schwach alkali sie fällt Pb-, Cu-, Zn- und Al-Salze, nicht aber Mg-, Co- und Ni-Sa Den meisten Metallsalzen gegenüber wirkt sie reduzierend. *Chlorhyd* $C_4H_{11}ON.HCl$, weiße Schuppen, Smp. etwa 55 bis 65°. C_2H_5J die Base geben *Triäthylhydroxylammoniumjodid*, $C_6H_{15}ON.HJ$, la zugespitzte Nadeln, die bei 40° erweichen, bei 75° flüssig werden. wäss. Lsg. reagiert sauer und zers. sich beim Erwärmen, $2(C_2H_5)_3NO.$ $= (C_2H_5)_3N + (C_2H_5)_3NO + J_2 + H_2O$. Aus dem Jodid wurde

[1]) Ber. 33, 764—766. — [2]) Daselbst, S. 483; vgl. diesen JB. S. 859
[3]) Ber. 33, 1022—1030. — [4]) Amer. Chem. J. 21, 432; vgl. JB. f.1899, S.

Sulfat bereitet und hieraus mit $Ba(OH)_2$ das *Triäthyloxamin*
lessen *Pt-Salz*, $(C_6H_{15}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, schöne, orange-
men bildet. *Tr.*

r Lachman. Über das Bewadsche Triäthylaminoxyd[1]).
darauf hin, daß die von ihm und auch von Dunstan und
[2]) als Triäthyloxamin bezeichnete Base $(C_2H_5)_3N:O$ nur
nicht identisch ist mit Bewads längst bekanntem, aus
und $(C_2H_5)_2Zn$ dargestelltem Triäthylaminoxyd. Bei der
Triäthylaminoxyds, $C_6H_{15}ON$, ist zu empfehlen, bei Ein-
Vorschrift von Bewad[3]) die Menge des $(C_2H_5)_2Zn$ zu ver-
ach Bewad soll allerdings hierbei ein neutrales Prod. ent-
konnte Vf. diese Beobachtung nicht bestätigen. Der zur
ner guten Ausbeute eingeschlagene Weg zur Darst. des Tri-
yds wird ausführlich beschrieben. Das genannte Prod. ist
tig, Sdp.$_{753}$ 157 bis 158° (korr.) Unter gewissen Umständen
talytischer Zerfall eintreten: $(C_2H_5)_3NO = (C_2H_5)_3N + O$,
große, prismatische, leicht zerfließliche Kristalle. Das Tri-
yd gibt mit CH_3J unter Kühlung im Dunkeln Triäthylamin-
Mit Anilin bzw. Phenylhydrazin konnte das Triäthylamin-
ondensiert werden. Zum Schluß beschreibt Vf. das Verhalten
en Salzes dieser Base gegen Cu, Ag-Lsg., KJ, $K_2Cr_2O_7$,
Tr.

Onslow Forster und James Hart-Smith. Trennung
ylamins von Bornylamin[4]). — Wenn man Campheroxim in
hol mit Na red., erhält man neben dem rechtsdrehenden
eine isomere Base, das Neobornylamin, das schwer gereinigt
. Vff. haben nun, um eine Trennung dieser beiden Basen
en, verschiedene Derivate dargestellt. *Salze des Bornyl-*
ochlorid, $[\alpha]_D + 21{,}7°$ in 2%iger alkoh. Lsg., *Hydrobromid*,
, glänzende Nadeln, $[\alpha]_D + 20{,}4°$ in 1%iger alkoh. Lsg.,
lange, flache Prismen, $[\alpha]_D + 16{,}0°$ in 3,5%iger alkoh. Lsg.,
glänzende, weiße Nadeln, $[\alpha]_D + 21{,}0°$ in 1,5%iger alkoh.
glänzende, weiße Blättchen, $[\alpha]_D + 21{,}3°$ in 2%iger alkoh.
at, lange, seideglänzende Nadeln, Smp. 178 bis 179°,
in 2%iger alkoh. Lsg. Da mit Hilfe der angeführten Salze
ng der Basen aussichtslos war, so versuchten Vff. eine
reichen, indem sie die linksdrehende Verb. in das Salz der
essigsäure überführten. Jedoch auch dieser Versuch miß-
us Campheroxim, Monochloressigsäure und KOH bereitete
essigsäure, $C_{12}H_{19}O_3N = C_{10}H_{16}ON.CH_2.COOH$, bildet
veiße Blättchen, die bei 100 bis 102° schm. und bei 200°
$]_D - 5{,}9°$. *Na-Salz*, $C_{12}H_{18}O_3NNa.4H_2O$, seideglänzende
W.), lange, flache Nadeln (aus A.), die bei 80° opak werden
hend sind. *Bornylaminsalz*, $C_{12}H_{19}O_3N.C_{10}H_{19}N$, kleine.
nde Prismen, die bei 208° unter Gasentw. schm., wl. in
lacetat, $[\alpha]_D + 3{,}16°$. Einen besseren Erfolg bei der

3, 1030—1034. — [2]) JB. f. 1899, S. 1319. — [3]) Ber. 21, Ref.
Ref. 250; vgl. JB. f. 1888, S. 959, f. 1889, S. 773. — [4]) Chem.
52—1159.

Trennung der Basen versprach das Dibornyloxamid, welches bei Ei von Äthyloxalat auf die Base sich bildet und leichter l. ist als die e sprechende Verb. der linksdrehenden Base. *Bornyloxamid*, $C_{12}H_{20}O_{2}$ $= C_{10}H_{17}NH.CO.CONH_2$, erhält man beim zweistündigen Erhit von Bornylamin und Oxamäthan bei Wasserbadtemperatur. Es bil glänzende, bei 162° schm. Nadeln (aus P. Ä.), lange, weiße Nadeln (W.), $[\alpha]_D$ — 24,1° in 2%iger alkoh. Lsg. *Dibornyloxamid*, $C_{22}H_{36}O_{2}$ $= C_{10}H_{17}NH.CO.CO.NH.C_{10}H_{17}$, entsteht beim Erhitzen von Born amin mit Äthylacetat am Rückflußkühler, Prismen, Smp. 140°, unl. sd. W., ll. in Chlf., l. in A., $[\alpha]_D$ — 29,6° in absolutem A. Die Ei von Äthylacetat auf ein unreines Neobornylamin ($[\alpha]_D$ — 25,4°) füh zu *Dineobornyloxamid*, welches nach entsprechender Reinigung bei bis 187° schm., $[\alpha]_D$ — 60,7° in 1%iger alkoh. Lsg. Das hieraus reitete *Neobornylamin* schm. bei 184°, $[\alpha]_D$ — 43,7° in A. Leider gel es den Vffn. nicht, sofern ein großer Anteil der rechtsdrehenden B vorliegt, mit Hilfe der genannten Amide die Basen rein aus Gemisc zu isolieren. Tr

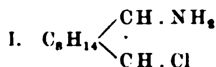
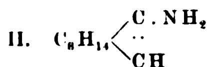
G. Blanc. Über einige Amine, die den Campherkern enthalte — *Dihydroisolauronamin*, $C_9H_{19}N$ (nebenstehende Formel), erhält m wenn man das Nitril der Isolauronolsäure, welc aus dem Amid der Säure durch PCl_5 entst in absolutem A. bei Wasserbadwärme mit Na Farblose, bewegliche Fl., Sdp. 184 bis 186°, wl. in W., ll. in konz. Lsgg. ihrer eigenen S ist, D.[15] 0,8619. *Chlorhydrat*, $C_9H_{19}N.HCl$, permutterglänzende Blät Smp. 265° unter Zers. *Pt-Salz*, $(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$, gelbes Krist pulver. *Au-Salz*, $C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3$, lebhaft gelbe Nadeln (aus H Smp. 203 bis 205° unter Zers., gibt beim Kochen der Lsg. das n *Salz* $C_9H_{19}N.AuCl_3$, ledergelbes, in W. unl. Pulver, aus dem mit das erste Salz wiedergebildet wird. *Nitrat*, $C_9H_{19}N.HNO_3$, kleine, p mutterglänzende Blätter, Smp. 179° unter Zers. *Nitrit*, $C_9H_{19}N.HN$ sehr feine, weiße, in W. ll. Nadeln. In wäss. Lsg., beim Kochen se beständig, in schwach saurer Lsg. hingegen unter Bildung eines c pherartigen Öles (Sdp. 130 bis 210°) zers. werdend. *Neutrales Sul* $(C_9H_{19}N)_2H_2SO_4$, große, weiße Schuppen, Smp. 249° unter Zers. *Neutr Oxalat*, $(C_9H_{19}N)_2(COOH)_2$, feine, weiße Nadeln, Smp. 243° unter Z *Pikrat*, $C_9H_{19}N.C_6H_3N_3O_7$, goldgelbe Blätter, Smp. 215° unter Z *Benzoylverb.*, $C_9H_{18}N.COC_6H_5$, Prismen, Smp. 51°. *Acetylverb.*, C_9H $.COCH_3$, sowie das *Urethan*, $C_9H_{18}NCO_2C_2H_5$, sind sehr viscose Erhitzt man Lsgg. von CNOK und Dihydroisolauronaminsulfat, so erh man den *Harnstoff*, $NH_2.CO.NHC_9H_{17}$, Nadeln, Smp. 102°. Aus B und Oxalsäureester bildet sich das *Oxamid*, $(CONH.C_9H_{17})_2$, sch Tafeln (aus P.Ä.), Smp. 133 bis 134°. *Äthyldihydroisolauronan* $C_9H_{17}NH.C_2H_5$, bildet sich neben einer geringen Menge der Diätl verb. bei Einw. von C_2H_5J auf Dihydroisolauronamin in Ggw. von solutem A. Man reinigt die Verb. mit Hilfe ihres Nitrosoderiv Das Äthyldihydroisolauronamin bildet eine farblose, bewegliche Fl. unangenehmem Geruch, Sdp. 205°, D.[15] 0,4817. *Nitrosoverb.*, C_9H

Formel: $C(CH_3)_2$; $CH_2 — CH.CH_3$; $CH_2 — CH.CH_2.NH_2$

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 107—114; Compt. rend. **130**, 38—40.

ölige Fl., D.[11,5] 0,9587, unl. in W., mit Wasserdampf flüchtig. , $C_9H_{17}NH.C_2H_5.HCl$, perlmutterglänzende Blätter. *Pt-Salz*, gegelbe Nadeln. *Nitrit*, lange Nadeln, Smp. 161°. *Sulfat*, alle, Smp. 124 bis 125°. *Pikrat*, orangerote Tafeln, Smp. 112 *Diäthyldihydroisolauronamin*, $C_9H_{17}N(C_2H_5)_2$, farblose, leicht unangenehm riechende Fl., Sdp. gegen 235°, wl. in W. Das bildet kleine, bei 182 bis 183° schm. Prismen, das Pt-Salz mi. *Homodihydroisolauronamin*, $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}.CH$, wird bei der Reduktion des Oxims von Acetylisolaurolen bsolutem A. gewonnen. Es bildet eine farblose Fl., Sdp. 190°, *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{21}N.HCl$, kleine Prismen, Smp. 230° *Pt-Salz*, orangegelbes Kristallpulver. *Tr.*

en und A. E. Macintyre. Über das Vinylamin der Campher- - Nach Vffn. läßt sich durch PCl_5 Amidoborneol mit guter *m-Chlorcamphanamin* (I) überführen und gibt letzteres beim mit NaOH die Vinylbase des *Camphenamins* (II).

t ungesättigt gegenüber $KMnO_4$. Die Molekularrefraktion Äthylenbindung. Bei Bildung des *Jodmethylats*, $C_{13}H_{24}NJ$, H_3-Gruppen aufgenommen, das Jodhydrat der tertiären Base e Zus. $C_{12}H_{21}N.HJ$. *Benzaldehydverb.*, $C_{17}H_{21}N$. Camphen- her eine primäre Base. Alkaliunl. ist allerdings das *Benzol- namid*, $C_{16}H_{21}O_2NS$, rhombische Tafeln (aus Ä.-Ligroin), 95 bis 96°. Überschüssige 6- bis 7%ige NaOH liefert ver- n des *Na-Salzes*, $C_{16}H_{20}O_2NSNa$. *Tr.*

Henry. Über die wechselnde Veränderlichkeit der Flüchtig- Reihe der normalen und primären Diamine[2]). — Vf. ver- dpp. von Kohlenwasserstoffen und entsprechenden Monaminen C, dann die Sdpp. der Monamine unter sich und die Sdpp. mit paarem C bzw. unpaarem C. Dann werden die Sdpp. ne und Diamine verglichen, ferner die Sdpp. von Kohlen- n, Monaminen und Diaminen, sowie die Sdpp. der Diamine Bei den Diaminen ist die Differenz im Sdp. die gleiche (44°), 2 Diamine mit paarem und unpaarem C vergleicht, die sich Gruppen unterscheiden innerhalb eines Kohlenstoffgehalts von Bei 6 bis 10 C existieren ähnliche Beziehungen. *Tr.*

ch und W. Marckwald. Zur Kenntnis des Trimethylen- ins und des Methylpiperazins[3]). — Zur Charakterisierung) schon beschriebenen *Trimethylenäthylendiamins* (I) haben olgende Abkömmlinge dargestellt: *Harnstoff*, $C_7H_{14}O_2N_4$ $)_2N_2C_5H_{10}$, entsteht aus dem Chlorid der Base und CNOK, W.), Smp. 251°. *Diphenyltrimethylenäthylendithioharnstoff*, $= (C_6H_5NH.CS)_2N_2C_5H_{10}$, erhalten aus Base und $CSNC_6H_5$, farblose, bei 216 bis 217° schm. Kristalle. *Thiocarbamat*,

33, 481—483. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 795—803. — [3]) Ber. . — [4]) Daselbst 32, 2040; vgl. JB. f. 1899, S. 1348.

$C_6H_{12}N_2S_2$, weiße Kristalle, Smp. 233° unter Zers. *Dibenzoylaz methylenäthylendiamin*, $C_{17}H_{20}N_6 = (C_6H_5N:N)_2N_2 . C_5H_{10}$, ents wenn man zu einer Diazosulfatlsg. die Lsg. des Basenchlorhydrats dann NaOH gibt. Gelbe Kristalle (aus A.), Smp. 118°. Das *Me piperazin* (II) konnten Vff. auf folgendem Wege leicht erhalten.




I. $NH<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>NH$ II. $NH<\begin{smallmatrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>NH$

Aus p-Toluolsulfonchlorid und Propylendiamin wurde zunächst *I toluolsulfo-propylendiamid*, $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$ (weiße, bei 103 bis 104° s Kristalle), bereitet, dieses führt man ins *Na-Salz*, $C_{17}H_{20}O_4N_2S_2$ über und erhitzt dann das trockene Na-Salz 5 Stdn. mit C_2H_4Br Ölbade bei 130 bis 140°. Das hierbei resultierende *Di-p-toluols methylpiperazid*, $C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$ (Smp. 174°), spaltet man hierauf HCl bei 160° und gewinnt so das *Methylpiperazin* (Sdp.$_{758,1}$ 151°, Smp. das durch sein *Au-Salz*, $C_5H_{12}N_2 . 2\,HAuCl_4$ (gelbe Kriställchen, Smp. unter Zers.), sowie das mit CS_2 in weißen Kristallen erhaltene, bei bis 194° unter Zers. schm. *Thiocarbamat*, $C_6H_{12}N_2S_2$, charakteri wurde. T

Theodor Curtius und Hans Clemm. Synthese des 1,3-Dian propans und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure bzw. Korksäure[1] Vom *Glutarsäureester* ausgehend, haben Vff. über das Hydrazid, Azid Urethan das 1,3-Diaminopropan und entsprechend aus dem *Korks ester* das 1,6-Diaminohexan bereitet. *Glutarsäurehydrazid*, C_5H_{12} $= (CH_2)_3(CONHNH_2)_2$, erhält man, wenn man zu nahe zum Si erhitztem Hydrazinhydrat langsam Glutarsäurediäthylester fließen Große seideglänzende Blätter (aus verd. A.), Smp. 176°, red. Ag- in der Kälte, Fehlingsche Lsg. beim schwachen Erwärmen, bilde Chlorhydrat. *Dibenzulglutarsäuredihydrazid*, $C_{19}H_{20}O_2N_4 = (C$ $(CONH.N:CHC_6H_5)_2$, entsteht beim Schütteln der wäss. Lsg. Hydrazids mit Benzaldehyd. Kleine, weiße Nädelchen (aus Eise Smp. 231 bis 232°, die durch konz. Säuren in der Kälte, durch Säuren und Alkalien in der Wärme sich spalten lassen. *Glutars diazid*, $(CH_2)_3(CON_3)_2$, erhält man am besten, wenn man eine stark gekühlte Lsg. des salzsauren Glutarsäurehydrazids in wenig W. m überschichtet und dann durch einen in die wäss. Lsg. reichenden T trichter langsam die berechnete Menge NOONa-Lsg. einfließen Das als wasserhelles Öl ausgeschiedene Azid löst sich beim Umschü im Ä. auf und wird aus der mit Soda, W. und $CaCl_2$ behandelten ä Lsg. nach dem Abdunsten des Ä. als wasserhelles, ziemlich bewegli stechend riechendes Öl erhalten, das beim Erhitzen stark explodiert mit NaOH in Stickstoffnatrium und glutarsaures Natron zerfällt. *methylendiäthylurethan*, $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_2)_3(NH.COOC_2H_5)_2$, b sich unter N-Entw., wenn man Glutarazid mit absolutem A. lan auf dem Wasserbade erwärmt und dann den A. verdampft. Wa helles, zähflüssiges Öl, das durch Dest. unter vermindertem Druck reinigt wird und in einer Kältemischung zu einem wachsartigen erstarrt. Werden ganz geringe Mengen Azid mit warmem W. zer erhält man nach dem Erkalten tannenzweigähnliche Kristalle. die g

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 189—211.

und vermutlich den *Trimethylenharnstoff*, $(CH_2)_3(NH)_2CO$,
Erhitzt man Trimethylendiäthylurethan mit konz. HCl im
0 bis 110°, so entsteht *salzsaures Trimethylendiamin* (weiße
e). Durch Umsetzung mit Benzoylchlorid und NaOH liefert
hydrat *Dibenzoyldiaminopropan*, $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_2)_3$
$H_5)_2$, Smp. 147 bis 148°, besitzt die von Strache angegebenen
n. *Korksäuredihydrazid*, $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_2)_6(CONH$
rde aus Korksäurediäthylester (Sdp.$_{42}$ 184°) und Hydrazin-
tet. Farblose, glänzende, bei 185 bis 186° schm. Blätter
.). Wird beim Kochen mit Alkalien und Säuren gespalten,
in der Kälte, Fehlingsche Lsg. beim schwachen Erwärmen.
ehyd liefert das Hydrazid das *Dibenzalkorksäuredihydrazid*,
, kleine weiße Nädelchen (aus Eisessig), Smp. 197°. Wird
Säuren in der Kälte, durch verd. Säuren und Alkalien beim
palten. *Korksäurediazid*, $C_8H_{12}O_2N_6 = (CH_2)_6(CON_3)_2$,
bei Einw. von NOONa-Lsg. auf die Lsg. des Dihydrazids
igsäure. Derbe Kristalle (aus Aceton und Ä.), die sich bei
eratur rasch zers., beim Erhitzen mit Knall verpuffen und
ind. *Korksäureamid*, $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_2)_6(CONH_2)_2$, er-
ben $N_3(NH_4)$ aus dem Diazid und alkoh. NH_3, Kristalle (aus
16°. Erwärmt man Korksäureazid in alkoh. oder äth. Lsg.
so gelangt man zum *Hexamethylendicarbaminsäuredianilid*,
$= (CH_2)_6(NH.CONHC_6H_5)_2$, lange, dünne, farblose Prismen
p. 220°. Gibt beim Erhitzen mit HCl im Rohr CO_2, Anilin
res Diaminohexan. Wird trockenes Korksäurediazid in A.
ler A. dann abgedampft, so resultiert *Hexamethylendiäthyl-*
$H_{24}O_4N_2 = (CH_2)_6(NHCOOC_2H_5)_2$. Farblose, zollange,
n. Nadeln (aus Ligroin). Beim Kochen mit W. gibt Kork-
ter N-Entw. *Hexamethylenharnstoff*, $(CH_2)_6(NH)_2CO$, zähe,
cht umkristallisierbare Masse, die beim Erhitzen mit HCl
O_2 und *Hexamethylendiamin* gespalten wird. *Symmetrischer*
lendiäthyldiurethanharnstoff, $C_{19}H_{38}O_5N_4 = CO[NH(CH_2)_6$
$H_5]_2$, entsteht neben dem Hexamethylendiäthylurethan, wenn
ureazid noch feucht mit absolutem A. kocht und das Urethan
hieren mit Ligroin entzieht. Farblose, bei 132° schm.
Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 100° entsteht
salzsaures Diaminohexan. *Salzsaures 1,6-Diaminohexan*,
$= (CH_2)_6(NH_2 . HCl)_2$, wird am besten gewonnen beim
reinem Hexamethylendiäthylurethan mit konz. HCl. Farb-
(aus A.), Smp. 248°, ll. in W., schwierig l. in absolutem A.,
Gibt mit Kaliumwismutjodid rote Nädelchen, mit Phosphor-
re eine amorphe, aber kristallinisch werdende Fällung.
ohexan, $C_6H_{16}N_2 = (CH_2)_6(NH_2)_2$, erhält man, wenn das
gelöste Chlorhydrat in Ggw. von heißem Chlf. mit festem
vird. Durch Dest. erhält man aus der Chlf.-Lsg. die reine
96°, Sdp.$_{20}$ 100°. Dieselbe bildet farblose, seideglänzende
. 42°, ll. in W. und Chlf., zieht begierig CO_2 und W. aus
, gibt mit Jodjodkalium einen dunkelgrünen Niederschlag.
gische Untersuchung dieser Base zeigte, daß sie Harnsäure
ker Konz. lokal schädigend wirkt und in ihrer Wirkung der

des Piperazins und Urotropins entspricht. *HgCl₂-Salz*, $C_6H_{18}N$. $4\,HgCl_2$, zollange, lanzettförmige Blätter (aus HCl-haltigem W.), Smp. bis 230⁰ unter Bräunung. *Pikrat*, $C_6H_{16}N_2 . 2\,C_6H_3N_3O_7$, schöne, g Prismen. *Oxalat*, $C_6H_{16}N_2 . 2\,C_2O_4H_2 + H_2O$, Nadeln (aus verd. Smp. 168⁰ unter Gasentw. *Platinsalz*, $C_6H_{18}N_2PtCl_6$, kurze ora farbige Prismen, die sich bei 222 bis 224⁰ zers. *Goldsalz*, $C_6H_{18}N_2Au$ $+ H_2O$, lange, gelbe Prismen. *Diacetyl-1,6-diaminohexan*, $C_{10}H_{20}O$ Kristalle (aus A. oder Bzl.), Smp. 125⁰. *Dibenzoyl-1,6-diaminohe* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, tafelförmige, farblose, bei 157 bis 158⁰ schm. Kristalle.

Th. Curtius und Wilhelm Steller. Synthese des 1,8-Diam octans aus dem Azid der Sebacinsäure[1]). — Diese Arbeit behandel Darst. des Hydrazids und Azids der Sebacinsäure und die Gewinn des 1,8-Diaminooctans aus dem genannten Azid. *Sebacinsäuredih azid*, $C_{10}H_{22}O_2N_4 = (CH_2)_8(CONHNH_2)_2$, bildet sich beim Erwär von Sebacinsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat. Rhombische Bl (aus viel heißem W.), Smp. 184 bis 185⁰. Red. Ag-Lsg. in der K Fehlingsche Lsg. in der Wärme. Wird beim Erhitzen mit HC Rohr in Sebacinsäure und Hydrazinsalz gespalten. *Salzsaures Seb säuredihydrazid*, $C_{10}H_{24}O_2N_4Cl_2$, erhält man, wenn man in das i suspendierte Hydrazid HCl einleitet und erwärmt. Weißes Pulver, 250⁰ unter Zers. schm. *Dibenzalsebacinsäuredihydrazid*, $C_{24}H_{30}O$ $= (CH_2)_8(CONH.N:CHC_6H_5)_2$, entsteht beim Schütteln der Lsg Hydrazids in HCl-haltigem W. mit Benzaldehyd. Moosartige Kri gebilde (aus wäss. A.), Smp. 158 bis 159⁰. *Tetrabenzoylsebacins dihydrazid*, $C_{38}H_{38}O_6N_4 = (CH_2)_8[CON_2H(COC_6H_5)_2]_2$, aus dem H azid beim Schütteln mit C_6H_5COCl und NaOH erhalten. Kristalle Eisessig), Smp. bei 250⁰. *Symmetrisch-sekundäres Sebacinsäurehydr*

$C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_2)_8\left\langle\begin{matrix}CONH\\ |\\ CONH\end{matrix}\right.$, bildet sich neben N und $(NH_2 . NH_2$

wenn man auf Sebacinsäuredihydrazid alkoh. Jodlsg. bei Wasser wärme einwirken läßt. Farblose Flocken (aus verd. A.), Smp. *Sebacinsäurediazid*, $C_{10}H_{16}O_2N_6 = (CH_2)_8(CON_3)_2$, bildet sich, man auf die gut gekühlte HCl-Lsg. des Sebacinsäuredihydrazids wäss. NOONa-Lsg. unter Umschütteln einwirken läßt. Weiße, floc bei 33 bis 34⁰ schm. Masse, die nur schwach in der Flamme ver Erwärmt man die Lsg. des Diazids in absolutem A. mit Anilin auf Wasserbade, so resultiert unter N-Entw. *Octomethylendicarbamins dianilid*, $C_{22}H_{30}O_2N_4 = (CH_2)_8(NH . CONHC_6H_5)_2$. Rechtwin flache Nadeln (aus Anilin), Smp. 206 bis 207⁰. Wird beim Erh mit HCl im Rohr in CO_2, Anilin und Octomethylendiamin gesp Übergießt man Sebacinsäurediazid mit W. und erwärmt allmählic dem Wasserbade, so entsteht unter CO_2- und N-Entw. *Octometh harnstoff*, $C_9H_{18}ON_2 = (CH_2)_8{<}^{NH}_{NH}{>}CO$. Bläulichweißes, kör Pulver, das sich bei 216⁰ zers. *Symmetrischen Dioctomethylendi urethanharnstoff*, $C_{23}H_{46}O_5N_4 = CO[NH . (CH_2)_8NH . COOC_2H_5]_2$ hält man beim gelinden Erwärmen von feuchtem Sebacinsäurediazi

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **62**, 212—231.

auf dem Wasserbade. Gallertartige Masse (aus Ligroin
ıp. 132 bis 133°, liefert beim Erhitzen mit konz. HCl im
° neben CO_2 salzsaures Octomethylendiamin. Erhitzt man
s Sebacinsäurediazid mit ganz absolutem A. auf dem Wasser-
angt man zum *Octomethylendiäthylurethan*, $C_{14}H_{28}O_4N_2$
$HCOOC_2H_5)_2$, federartige Kristallaggregate (aus Bzl.), Smp.
nalog erhält man *Octomethylendimethylurethan*, $C_{12}H_{24}O_4N_2$,
ggregate, Smp. 114 bis 115°. Zu *salzsaurem Octomethylen-*
$_0N_2 . 2HCl$, gelangt man, wenn man Octomethylendiäthyl-
ere Zeit mit konz. HCl kocht oder Octomethylenharnstoff
ethylendiäthylurethanharnstoff mehrere Stunden im Rohr
l auf 130° erhitzt. Das genannte Chlorhydrat bildet kleine,
geordnete Nadeln (aus A.). *Octomethylendiamin (1,8-Di-*
$C_8H_{20}N_2 = (CH_2)_8(NH_2)_2$, aus dem Chlorhydrat mit KOH
bildet eine schneeweiße, kristallinische, bei 50 bis 51° schm.
225 bis 226°, Sdp.$_{20}$ 130 bis 140°. Die Base zieht feucht
begierig CO_2 an, wäss. Lsgg. trüben sich daher an der Luft.
Aceton und Chlf. ist die Base ll. *Dibenzoyloctomethylen-*
$_{28}O_2N_2$, seideglänzende, astartig verzweigte Fäden (aus
mp. 140°. *Pikrinsaures Octomethylendiamin*, $C_8H_{20}N_2$
, blattrippenartig aneinandergereihte, gekrümmte Fäden,
183°. *Sekundäres oxalsaures Salz*, $C_8H_{20}N_2 . C_2O_4H_2$,
ße Schuppen, Smp. 223°. *$HgCl_2$-Salz*, $C_8H_{22}N_2Cl_{10}Hg_4$,
schel, Smp. 189 bis 191°. *$AuCl_3$-Salz*, $C_8H_{20}N_2 . 2HCl$
goldgelbe Nadeln, Smp. 188 bis 189° unter Bräunung.
die wäss. Lsg. der Base mit $CdCl_2$-Lsg., so scheidet sich
i 300° noch nicht schm. $CdCl_2$-Verb. ab. Es wurde ferner
h Einw. von NOOH auf das Chlorhydrat vom Octomethylen-
ctomethylenglycol zu gelangen. Es resultierte bei diesem
grünliches, in Ä. ll. Öl, das stark nach Octylalkohol roch
t benzoylieren ließ. Dieses vermutete Glycol konnte noch
harakterisiert werden. *Tr.*

tius und A. Hesse. Synthese des 1,2,3-Triaminopropans
lylsäure [1]). — Vom Tricarballylsäureester ausgehend, be-
as Hydrazid, Azid, Urethan und erhielten durch Zers. des
Triaminopropan. *Tricarballylsäurehydrazid*, $C_6H_{14}O_3N_6$
$NH . NH_2)_3$, erhält man beim Schütteln von Hydrazinhydrat
lylsäuretriäthylester, Kristalle (aus verd. A.), Smp. 195 bis
ammoniakalische Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. bereits
wird durch H_2SO_4 schon in der Kälte gespalten. *Chlor-*
$_4O_3N_6 . 3HCl$, kann beim Einleiten von HCl in die Lsg.
in wenig W. unter Eiskühlung erhalten werden. Kristalle,
in A. und Ä., Smp. 148° unter Gasentw. *Pikrat*, $C_6H_{14}O_3N_6$
, zweiachsige, gelbe Täfelchen, Smp. 173°. *Benzaltricarb-*
azin, $C_{27}H_{26}O_3N_6 = C_3H_5(CONH . N : CHC_6H_5)_3$, bildet
n das Hydrazid in Ggw. von W. mit Benzaldehyd schüttelt.
kleine Prismen (aus verd. A.), Smp. 218°. Analog ge-
it Salicylaldehyd das *o-Oxybenzaltricarballylsäurehydrazin*,

[1]) Chem. [2] 62, 232—246.

$C_{27}H_{26}O_6N_6$, mikrokristallinische Flocken (aus verd. A.), unl. in W, leichter l. in A., Smp. 205 bis 206°. Zur Darst. von *Tricarballylsäureazid*, $C_3H_5(CON_3)_3$, läßt man auf das in wenig W. gelöste salzsaure Tricarballylsäurehydrazid in Ggw. von Ä. unter kräftigem Rühren NOONa-Lsg. langsam einwirken. Das Azid bildet ein helles, explosives, bei 0° zähflüssig werdendes Öl. Erwärmt man das Azid mit völlig trockenem, absolutem A., so bildet sich unter Gasentw. *Glyceryltriäthylurethan*, $C_3H_5(NHCOOC_2H_5)_3$, undeutlich ausgebildete, noch nicht analysenreine Kristalle (aus Bzl. und Ligroin), Smp. 91 bis 92°. *Diglycerylharnstoff*, $CO[NH.C_3H_5(NH)_2CO]_2$, erhält man, wenn die ätherische Lsg. des Azids vorsichtig mit W. auf dem Wasserbade erwärmt wird. Der Harnstoff resultiert erst als sirupartige Masse, aus der A. eine weiße, kristallinische, aber nicht analysenreine Substanz fällt. Kocht man obiges Urethan mit konz. HCl anhaltend am Rückflußkühler, so gewinnt man *salzsaures Triaminopropan*, $C_3H_5(NH_2)_3 . 3\,HCl + H_2O$, in Form treppenförmig übereinander geschichteter farbloser Tafeln, die keinen bestimmten Smp. zeigen. Durch Einw. von KOH auf dieses Chlorhydrat entsteht *1, 2, 3-Triaminopropan*, $C_3H_5(NH_2)_3$. Gelblich gefärbtes Öl, Sdp.$_9$ 92 bis 93°, Sdp. 190° unter partieller Zers. bei gewöhnlichem Druck. Zieht aus der Luft W. und CO_2 an. *Goldsalz*, $C_3H_{11}N_3 . 3\,HCl . AuCl_3$, gelbe, kurze, prismatische, bei 210 bis 2.. unter Zers. schm. Kristalle. *Platinsalz*, $C_3H_{11}N_3 . 3\,HCl . PtCl_4$, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. *Pikrat*, $C_{21}H_{20}O_{21}N_{12}$, lange, gelbe Nadeln. *Benzoyltriaminopropan*, $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_3H_5(NH.COC_6H_5)_3$, bildet sich aus der Base oder deren Chlorhydrat beim Schütteln mit C_6H_5COCl und NaOH. Weiße, mikrokristallinische Substanz, Smp. 206 bis 207°. Die Benzoylverb. eignet sich zur Darst. von reinem Triaminopropan aus unreinen Salzen. *Tr*

Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Louis Henry. Über die Bildung von Aminoalkoholen [1]). Die Nitroalkohole lassen sich mit Sn und HCl zu Aminoalkoholen r... *Äthanolamin*, $OH.C_2H_4.NH_2$, Sdp. 171°. *Biprimäres Propanolamin*, $OH.C_3H_6.NH_2$, Sdp. 187 bis 188°. D.[12] = 1,021. *Isopropanolamin*, $NH_2CH_2.CH(OH)(CH_3)$, Sdp. 160 bis 161°. D.[18] = 0,973. *Normales bisekundäres Butanolamin*, $NH_2.C_4H_8.OH$, Sdp. 159 bis 16.. D.[14] = 0,9423. Bei den Nitrilalkoholen vollzieht sich die Reduktion am besten mittels Na und A. Der normale Cyanpropylalkohol liefert das *normale biprimäre Butanolamin*, $NH_2.C_4H_8.OH$, Sdp. 206°. D. = 0,967. Diese Aminoalkohole sind dicke Fll. von fischartigem Geruch. Lösen sich in W. unter Erwärmung. Die primären sind äußerst wl. in Ä. *Ht*

Eduard Strauss. Über Aminopropanol-(2, 1) und Aminobutanol-(2, 3 [2]). — *Aminoisopropylalkohol*, $CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2$, entsteht aus Isonitrosoaceton und Na-Amalgam unter Eiskühlung, Sdp. 156

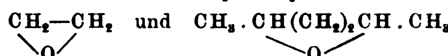
[1]) Ber. 33, 3169—3171. — [2]) Ber. 33, 2825—2830.

-*Salz*, $(C_3H_9NO)_2$, H_2PtCl_6, Blättchen, Smp. 200°. Gibt mit föl *β-Oxypropylphenylthioharnstoff*, $C_3H_7O.NH.CS.NH.C_6H_5$, np. 106,5°. Mit HBr geht das Oxyamin in das von Gabriel er [1]) dargestellte *β-Brompropylaminbromhydrat* über. *2-Amino-* $CH_3.CH(OH).CH(NH_2).CH_3$, aus Methylisonitrosoketon, bis 158°. *Pt-Salz*, $(C_4H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, Blättchen, Smp. 185°. *lphenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{16}N_2SO$, Nadeln, Smp. 76 bis 78°. tzen mit HBr geht der Harnstoff in eine ringförmige Verb., *utylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2S$, über. Nädelchen, Smp. 114°. np. 186°. Mit HBr gibt das Oxyamin *2-Amino-3-brombutan*, $Br.CH(NH_2).CH_3$. *Pikrat*, $C_4H_{10}BrN$, $C_6H_3N_3O_7$, Nadeln, bis 166°. Das Aminobrombutan liefert mit Rhodankalium *-thioharnstoff*, $C_5H_{10}N_2S$. *Pikrat*, Smp. 199 bis 200°. *Pt-Salz*, $S)_2, H_2PtCl_6$, Täfelchen, Smp. 195° unter Zers. Mit Benzoyl- ısteht *βγ-Dimethyl-μ-phenyloxazolin*, $C_{11}H_{13}NO$, Öl. *Pt-Salz*, $O)_2$, H_2PtCl_6, Smp. 193,5°. Mit Thiobenzamid bildet sich *yl-μ-phenylthiazolin*, $C_{11}H_{13}NS$. *Pt-Salz*, $(C_{11}H_{13}NS)_2$, H_2PtCl_6, np. 179 bis 180°. Bei Einw. von CS_2 entsteht *βγ-Dimethyl-thiazolin*, $C_5H_9NS_2$, Nädelchen, Smp. 53°. *Ht.*

s Henry. Über die Aminoalkohole [2]). — Zur Darst. von holen geht Vf. entweder von Nitrilalkoholen aus oder von Alkoholen und red. in beiden Fällen. Als Vf. *n-Cyanpropyl-* $N.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, in absolutem A. mit Na red., nach Reduktion HCl einleitete, enthielt das alkoh. Filtrat vom NaCl ıydrat vom Aminoalkohol. Verjagt man den A., löst den in W., setzt Alkali hinzu, entwässert den A. mit K_2CO_3 und n durch wiederholte Dest. unter vermindertem Drucke, so gewonnene *Butanolamin*, $(NH_2)(CH_2)_4.OH$, eine farblose Fl. enehmem Geschmack, $Sdp._{776}$ 206°, $Sdp._{148}$ 148°, $Sdp._{34}$ 125°; , l. in A., unl. in Ä. Mit W. bildet es ein Hydrat, $C_4H_8(OH)$ das sich aus wäss. Lsg. durch $KHCO_3$, nicht aber durch lige Fl. abscheidet. *Dibenzat*, $C_4H_8(OCOC_6H_5)(NH.COC_6H_5)$, kleinen Nadeln erstarrende Fl., Smp. 58°. Das Chlorhydrat oalkohol gibt mit NOONa das *Glycol*, $C_4H_8(OH)_2$ (Tetra- lycol), Fl., Sdp. um 220°. Mit HBr entsteht aus genanntem Bromid $C_4H_8Br_2$. Butanolamin verbindet sich mit CH_3OH g. K_2CO_3 scheidet aus dieser die Verb. $CH_2(OH)NH.C_4H_8OH$ obengenannten Cyanpropylalkohol erhält man leicht, wenn essen Darst. von $Cl.CH_2.CH_2.CH_2Br$ ausgeht. Von den olen ist *Mononitroisopropanol*, $CH_3.CH(OH).CH_2NO_2$, durch ion von Nitromethan mit CH_3COH leicht zu erhalten. Aus winnt man bei der Reduktion mit Fe und CH_3COOH das *lamin*, $CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2$, Fl., $Sdp._{750}$ 160°. *Nitro-* ot bei analoger Reduktion das *Äthanolamin* als leichte basische *zoat*, $C_2H_4(OCOC_6H_5)(NH.COC_6H_5)$, Smp. 76°. In einem Kapitel behandelt Vf. die Flüchtigkeit der Aminoalkohole, leren Sdpp. mit denjenigen der entsprechenden Nitroalkohole le vergleicht. Obgleich die Aminoalkohole die Zwischen-

21, 2675; JB. f. 1888, S. 983. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 584—606.

glieder von den Diaminen und Glycolen darstellen, so ist doch ihr S
nicht das Mittel der Sdpp. der beiden anderen. Diese relative Erhöhu
des Sdp. der Aminoalkohole mit 2 bis 3 C tritt noch mehr herv
wenn man die Flüchtigkeit anderer analoger Verbb. damit vergleic
z. B. $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, $C_2H_4Cl . Br$. Die genannte relative Sie
punktserhöhung der Aminoalkohole führt Vf. auf eine verbindende
der Alkohol-(OH)·$\dot{C}$·- und Amin-(NH_2)·$\dot{C}$·-Komponenten zurück. N
Vf. vereinigen sich gewisse Amine mit CH_3OH, C_2H_5OH usw. un
Wärmeentw. Um den Einfluß von NH_2 auf den Alkoholcharakter
bestimmen, eignet sich die Einw. von Essigsäure bzw. Anhydrid o
von Na nicht, da in diesem Falle beide Gruppen reagieren. Vf. wäh
deshalb Verbb., in denen der H der NH_2-Gruppe durch Alkoholradik
ersetzt ist, z. B. $CH_2(OH)N(CH_3)_2$. Während nun OH gegen H
NH_3, Amine und aliphatische Nitroverbb. unempfindlich, ist dies
diesen alkylierten Aminoalkoholen nicht mehr der Fall, sondern
wird dann durch die Reste der einwirkenden Agenzien ersetzt. B
Butanolamin hört jedoch diese Umsetzung auf. Zum Schluß erwä
Vf. die Unterschiede, welche die Glycoloxyde,



gegen NH_3 und Amine zeigen. *Tr*

Ludwig Knorr in Jena. Verfahren zur Darstellung von Ami
glycolen. [D. R.-P. Nr. 107510] [1]). — Neue Hydramine, nämlich Ami
glycole *(Propanol-1-Amine)* erhält man durch Einw. von Glycid
NH_3, primäre oder sekundäre Amine,



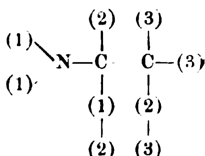
Die *Aminoglycole* sind in der Kälte schwer-, in der Wärme leichtflüs
Öle, die sich mit W. und A. mischen, in Ä., Essigester und Bzl. s
schwer l. sind. Die Salze zeigen nur eine geringe Kristallisationsfä
keit, sie sind meist Sirupe. Die neuen Basen können zur Darst.
Morpholinbasen dienen. *Oe*

Albert Schultze. Die Benzoylverbindungen der bei der Spalt
der Eiweißkörper entstehenden Amidosäuren [2]). — *Benzoylleucin.* D
nach Schotten-Baumann. Prismatische Nadeln oder Blättchen.
$C_{13}H_{17}NO_3$, Smp. 135 bis 140°, l. in 690 Tl. W. (19°), A., Ä., Es
äther, Chlf., wl. in Bzl., nicht l. in Ligroin, P.Ä. In alkalischer
optisch-inaktiv. *Ag-Salz*, ll. in W., sechsseitige längliche Blättc
Pb-Salz, wl. in W., radiäre Nadeln oder dichte Blättchen. *Zinks*
ll. in W. *Ba-Salz*, ll. in W. *K-Salz*, ll. in W. und A. *Benzoylaspara*
säure. Zus. $C_{11}H_{11}NO_5$, große Nadeln, Smp. 182 bis 183°, l. in 227
W. von 18°, ll. in w. W., A., Methylalkohol, Essigäther, l. in Aceton, A
alkohol, Eisessig, unl. in Ä., Chlf., P.Ä., Ligroin, Bzl. — Bei Ggw.
4 Moll. KOH $(\alpha)_D = +34,8$. Na-, K-, Ag-, Cu-Salz kristallisiert,
Ba-, Zn-Salz nicht kristallisiert. *Benzoylglutaminsäure.* Zus. $C_{12}H_{13}$
$+ H_2O$, prismatische Kristalle, Smp. 152 bis 154°, l. in 95 Tln. W.

[1]) Patentbl. 21, 217. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 467—481.

thyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, ., unl. in P.Ä., Ligroin, Bzl., Benzin. Optisch-inaktiv. Ag-, kristallisiert, Cd-, Pb-Salz sind amorph. Salze der Alkalien e Erden ll. in W., nicht kristallisiert. *Dibenzoyltyrosin*, Zus. $C_{23}H_{19}O_5N$, Smp. 211 bis 212°, ll. in A., Methyl- äther, Aceton, Eisessig, wl. in Bzl., Ä., unl. in kaltem W., . — Dreht rechts. K-, Cd-Salz gallertige Massen. *P. R.*

eyer. Zur Kenntnis der Aminosäuren [1]). — Diese Arbeit Acidimetrie der Aminosäuren. Das acidimetrische Ver- minosäuren, welches der Summe der mittelbaren und un- eeinflussungen von COOH und NH_2 entspricht, wird in nie durch den Charakter der dem N zunächst benach- bedingt. Die Richtigkeit dieses Satzes wurde an folgenden sen. 1. Primäre Aminosäuren: Glycocoll, Aminocapryl- arachinsäure, β-Aminoisovaleriansäure, α-Methylhomo- , Taurin, Aminoäthylschwefelsäure, Phenylalanin, Nitro- Asparaginsäuren und Asparagin. 2. Sekundäre Amino- sin, Äthylglycin, Phenylglycocoll, Acetursäure, Hippursäure, , Nipecotinsäure, Isonipecotinsäure, α'-Methylnipecotinsäure, nolinsäure, Hexahydrocinchomeronsäure. 3. Tertiäre Amino- ylglycocoll, Hygrinsäure, Tropinsäure, Arekaïdin, Phtaloyl- re, Methylenasparagin, Methylenhomoasparagin, Methylen- Aromatische Aminosäuren: Anthranilsäure, m, p-Amino- Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl- und Isoamylanthranil- ridinderivate: Lutidincarbonsäure, α'-Methylpicolinsäure, carbonsäuren. 6. Betaïne: Picolinsäureäthylbetaïn, Nicotin- taïn, Apophyllensäure, Betaïn aus Schlempe. 7. Hydrazon- insäurephenylhydrazon, Brenztraubensäurephenylhydrazon. apitel der Arbeit behandelt die Acidimetrie der Säureimide, olgende berücksichtigt werden. Succinimid, Phtalimid, yl-Phtalimid, Chinolinsäureimid, Cinchomeronsäureimid, xyphtalidanil, Phtalanil, Oxyphtalanil, Saccharin. Die eser Untersuchung sind die folgenden. Die Größe der erschiedenen Gruppen der Aminosäuren, gemessen an der welche 1 Äq. der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, schen 0 und 1, alkalisch reagierende Säuren sind nicht elektrochemische Charakter, der dem Amin-N zunächst ppen bedingt das Verhalten der einzelnen Säuren. (S. neben- nel.) Positive Gruppen in (1) und (2) chweg neutrale oder schwach saure Ein saurer Substituent in (1) bedingt re, die 1 Äq. Base braucht. In diese en die am N durch einen Säurerest stituierten Aminosäuren, die aromati- und die Pyridinderivate. Bei den



Klassen wird der Säurecharakter durch die negative pelten Bindungen bedingt. Alkyl im NH_2 der aromati- äuren übt einen kleinen Einfluß auf die Acidität. Ein

[1]) Akad. Ber. 109, IIb, 685—720.

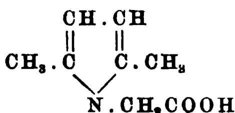
negativer Rest in (2) bedingt entweder eine vollkommene Säure, z.
bei C_6H_5, oder bei sehr schwach saurem Reste ($CONH_2$) eine Verb.,
nur einen Bruchteil eines Äquivalentes Alkali zur Neutralisation brau
(Asparagine). Die Stabilität der Aminosäureester ist ihrer Acid
reciprok. Aminosäuren ohne ausgesprochenen Säurecharakter sind se
beständig, bilden aber labile Ester (intermolekulare Säureamidbildu
Aminosäuren, deren basische Funktion durch einen negativen Subst
enten paralysiert ist, sind beständig und geben stabile Ester (Ace
säure). Aminosäuren mit negativen Gruppen am α-C sind unbestän
liefern aber stabile Ester. Säureimide lassen sich zu Amidosäuresal
verseifen und zeigen hierbei verzögerte Titrierbarkeit. Saccharin
sich glatt und ohne Ringsprengung titrieren. *T*

Emil Jochem. Ein einfaches Verfahren zur Überführung
Amidofettsäuren in die entsprechenden Monochlorfettsäuren [1]. —
Vf. versuchte, aus den Spaltungsprodd. des Eiweißes durch Salzs
und $NaNO_2$ die entsprechenden Oxysäuren darzustellen, resultie
vorwiegend gechlorte Verbb. Vf. hat diese Rk. bei den Amidosä
geprüft und in der Tat gechlorte Säuren erhalten. Die Aminosä
wurden in 20%iger HCl gelöst und $NaNO_2$ zugefügt. Aus Eieralbu
(und Asparaginsäure) wurde *Chlorbernsteinsäure*, aus Glycocoll *Mo
chloressigsäure*, aus Phenylaminoessigsäure *Phenylchloressigsäure*
aus Glutaminsäure *α-Chlorglutarsäure* erhalten. Die letztgenan
Säure, $C_5H_7ClO_4$, schm. bei 97 bis 100°, ll. in W., A. und Ä., un
Bzl. und P. Ä. *Ba-Salz*, $C_5H_5ClO_4Ba$. *Cu-Salz*, $C_5H_5ClO_4Cu$.
äthylester, $C_9H_{15}ClO_4$, $Sdp._{15}$ 140 bis 145°. Die Säure wird von W
Oxyglutarsäure, Smp. 72°, übergeführt. *Zn-Salz*, $C_5H_6O_5Zn$.
Leucin entsteht *α-Chlorisobutylessigsäure*, $C_6H_{11}ClO_2$, Öl, unl. in
Äthylester, $C_8H_{15}ClO_2$, $Sdp._{15}$ 91 bis 95°. Durch $Ba(OH)_2$ wird
Ester zu *α-Oxyisobutylessigsäure*, Smp. 67 bis 70°, verseift. Das
gewandte Leucin war möglicherweise nicht ganz homogen, weshalb
das Chlorprod. vielleicht ein Gemenge isomerer Körper darstellt.

Emil Fischer. Über die Ester der Aminosäuren [2]. — An
des von Curtius angewandten Verfahrens zur Darst. solcher E
welches darin besteht, daß die durch Einw. von A. und HCl entste
den Chlorhydrate der Ester mit einer äquivalenten Menge Ag_2O ze
werden, gelangt Vf. auf einfachere Weise zum Ziele, indem er in k
wäss. Lsg. mit Alkali unter guter Abkühlung arbeitet, wodurch
Esterverseifung verhütet wird. Setzt man hinterher noch trock
K_2CO_3 zu, so lassen sich die ll. Ester vollständig ausäthern und
Ausbeuten sind ebensogut wie bei Anwendung von Ag_2O. Die E
der Monoaminosäuren sind mit Ausnahme des kristallisierten Tyr
derivates alkalisch reagierende Fl., die unter vermindertem Druck
destillieren lassen. Die Sdpp. zeigen erhebliche Differenzen, so daß
menge durch Fraktionierung zu trennen sind. Diese Ester eignen
besonders zur Isolierung von Aminosäuren aus komplizierten Gemis
Die Aminogruppe solcher Ester reagiert energisch mit Säurechlor
Säureanhydriden, Halogenalkylen, Isocyanaten, Senfölen, Aldeh

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 31, 119—131. — [2] Berl. Akad. Ber.
S. 1062—1083.

CS_2 und $COCl_2$. Unter Abgabe von A. gehen sie leicht in r, die dem Glycinanhydrid entsprechen. *Glycocolläthylester* n aus dem von Curtius dargestellten Hydrochlorid, wenn s mit W. übergießt, mit Ä. die Fl. überschichtet und dann ker Kühlung 30 %ige NaOH zugibt. Zum Schluß gibt man CO_3 zu, daß die wäss. Schicht einen dicken Brei bildet, gut durch, trocknet die äth. Fl. erst mit K_2CO_3, dann mit r BaO, verdampft hierauf den Ä. und destilliert den Ester nindertem Druck. Sdp.$_{11}$ 43 bis 44°. *Pikrat*, Smp. 154°. *ter-Glycocollester*, $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3.(C_2H_5CO_2.CH_2NH)C:CH$ $_5$, bildet sich beim Stehen der gemischten Komponenten. chelförmig verwachsene Nadeln (aus P.Ä.), Smp. 53°, ll. in A., hwer l. in W. *Acetylaceton-Glycocollester*, $C_9H_{15}O_3N = CH_3$ $_2$.CH_2.NH)C:CH.$COCH_3$, aus dem Diketon und Ester beim n bildend, farblose Nadeln (aus P.Ä.), Smp. 68°. *Acetonyl-* Glycocollester vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Tempe- r H_2O-Abspaltung zu einem Pyrrolderivat. Verseift man i entstehende gelbe ölige Rk.-Prod. mit verd. Alkali, so erhält *Dimethylpyrrolessigsäure*, $C_8H_{11}O_2N$ (s. nachstehende Formel). beständige Säure erhält man beim des zunächst gebildeten Esters mit NaOH und Versetzen der abgekühlten Fl. mit HCl als ein in Nadeln oder rstarrendes Öl, das man mit Ligroin



uskocht. Aus letzterem bildet die Säure lange farblose Nadeln, raschen Erhitzen bei 130 bis 131° schm. Sie ist ll. in A., n W. Ein mit wäss. Lsg. befeuchteter Fichtenspan färbt sich w. rauchender HCl intensiv fuchsinrot. An der Luft ist die eständig, ihre wäss. Lsg. red. ammoniakalische Ag-Lsg. Fügt ner Lsg. von Glycocollester in Ä. allmählich *Phenylsenföl*, so *enylthiocarbamidoessigsäureäthylester*, $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2$, sich zu bilden. Rhombenähnliche dicke Tafeln, Smp. 85°, verd. Alkali mit roter Färbung lösen. HCl fällt aus dieser kristallinischen Niederschlag. Ein ähnliches Prod. bildet ßt sich aus Eisessig umkristallisieren, wenn man Phenylsenföl collester ohne Verdünnungsmittel reagieren läßt. Die Einw. l_2-Toluollsg. auf die Bzl.-Lsg. des Glycocollesters gibt bei g den *Carbamidodiessigester*, $CO(NH.CH_2CO_2C_2H_5)_2$, kristal- Niederschlag, Smp. 144°, lange Prismen, aus A. oder W. *ylester*, $C_5H_{11}NO_2$, Sdp.$_{11}$ 48°, D.^{12,5} 0,9846, bildet beim wochen- hen, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 180° das bei 274° *timid*. Der obige Ester wird beim Kochen mit W. verseift, *t* bildet gelbe, bei 168° schm. Nadeln. *α-Aminobuttersäure-* $C_6H_{13}O_2N$, Sdp.$_{11}$ 61,5°, D.^{12,5} 0,9655; *Pikrat*, kleine, dünne, chm. Prismen. Der analog dargestellte *β-Aminobuttersäure-* ei 12,5 mm bei 59 bis 60°. Die Darst. der entsprechenden lang hingegen nicht, sondern es resultierte bei dem Versuche *Anhydrid* der *γ-Aminobuttersäure*, das *Pyrrolidon*, Sdp.$_{12}$ im 24 stündigen Erhitzen des α-Aminobuttersäureesters auf and das *3,6-Diäthyl-2, 5-Diacipiperazin*, $C_4H_4O_2N_2(C_2H_5)_2$.

Glänzende Blättchen (aus A.), Sm. 265°. *Leucinäthylester*, $C_8H_{17}O_2$ aus synthetischem Leucin dargestellt, Sdp.$_{12}$ 83,5°, Sdp.$_{18}$ 88°, D.^{17} 0,9 l. in 23 Tln. W. *Pikrat*, gelbe, bei 134° schm. Nädelchen, *d-Tart* glänzende Blättchen, Smp. 143°. Aus dem Ester wird beim Koch mit W. Leucin zurückgebildet. Aus natürlichem Leucin erhält m den *l-Leucinäthylester*, $[\alpha]_D + 13,1°$ bei 20° im 100 mm-Rohr. *Pik* Nädelchen, Smp. 128°. Mit HCl verseift, liefert der Ester das ursprü liche Leucin zurück. Da nach den alten Vorschriften die Reingew nung des *Leucins* Schwierigkeiten bereitet, so schlägt Vf. zur Re gewinnung desselben seine Estermethode vor. Selbst aus Horn ka man mittels dieser Methode reines Leucin darstellen, wie entsprechen Versuche des Vfs. zeigen. *Leucinimid (3, 6-Diisobutyl-2, 5-Diacipip azin)*, $C_{12}H_{22}O_2N_2$, erhält man am besten, wenn man synthetischen, aktiven Ester 24 Stunden im Rohr auf 180 bis 190° erhitzt. Krist (aus A.), Smp. 271°. Auch aus aktivem Ester erhält man das Leuc imid. *Aktives Benzolsulfoleucin*, $C_{12}H_{17}NO_4S$, feine Nadeln, Smp. 1 bis 120°, $[\alpha]_{D20}$ — 39,0°. (Hedin[1]) gibt den Smp. 86° an, sche also von einem unreinen Leucin ausgegangen zu sein.) *Inakti Acetylleucin*, $C_8H_{15}O_3N$, farblose Nadeln, Smp. 161°. *Äthylester der aktiven α-Amino-n-capronsäure*, $C_8H_{17}O_2N$, Sdp.$_{11}$ 90 bis 92°, D.^{17} 0,93 *Pikrat*, Smp. 123°. Analog dem Leucinderivat erhält man *3, 6-Dibu 2-5-Diacipiperazin*, $C_{12}H_{22}O_2N_2$, farblose, bei 268° schm. Blättchen. *aktiver Phenylalaninäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$, dickflüssiges Öl, Sdp.$_{20}$ 14 schwer l. in W. *Pikrat*, flache Prismen, Smp. 154°. Aus dem Es erhält man das *Piperazinderivat* beim Erhitzen im Rohr auf 180°. K stalle, Smp. 300° (identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp schriebenen Phenyllactimid). *l-Tyrosinäthylester*, $C_{11}H_{15}O_3N$, farbl flache Prismen, Smp. 108 bis 109°, $[\alpha]_D^{20} + 20,4°$. Gibt bei 180° sehr schwer l. Piperazinderivat. *Sarcosinäthylester*, $C_5H_{11}O_2N$, Sd 43°, D.^{15,5} 0,971; *Pikrat*, lange Nadeln, Smp. 147°. *Aktiver Asparag säurediäthylester*, $C_8H_{15}O_4N$, Sdp.$_{11}$ 126,5°, D.^{17} 1,089, $[\alpha]_D^{20}$ — 9, dickliche, farblose Fl., ll. in A., Ä., Bzl. und W. Durch Kochen mit gibt der Ester nicht Asparaginsäure, wohl aber beim Erhitzen Ba(OH)$_2$. *Aktiver Glutaminsäurediäthylester*, $C_9H_{17}O_4N$, Sdp.$_{10}$ 1 bis 140°. D.^{17} 1,0737; $[\alpha]_D^{20} + 7,34°$. *Tr*

Adolf Jolles. Notiz über Glycocoll[2]). — Glycocoll erwies s als sehr resistent gegen $KMnO_4$ in saurer Lsg. Der Grund hier dürfte in der ringförmigen Struktur desselben liegen. Bei Einw. star Alkalilauge findet nur eine geringe Spaltung in NH_3 und Essigsä statt. Bei Behandlung mit Bromlauge nimmt das Glycocoll Br a N wird aber hierbei nur in Spuren entwickelt. Es entsteht ein gesamten N enthaltender, mit Phosphorwolframsäure fällbarer Kör der durch Kochen mit Alkali NH_3 und Ameisensäure liefert. *Ht*

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung Glycocollamidocarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 108027][3]). — Erhi man aromatische Carbonsäureester mit Glycocollestern oder Glycoc

[1]) Ber. 23, 3197; vgl. JB. f. 1890, S. 1955. — [2]) Zeitschr. physiol. Ch 31, 389—394. — [3]) Patentbl. 21, 271.

Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 59874 [1]), so
e im Verfahren des Patentes Nr. 106502 [2]) beschriebenen
ocarbonsäureester. *Oett.*

iano und D. Trasciatti. Über ein neues Derivat des
— Zur Darst. eines Amidoglycerids erhitzte Vf. Glycerin
Es zeigte sich, daß das Glycerin keinen Anteil an der
Neben geringen Mengen NH_3 bildet sich eine amorphe,
chmacklose Verb., die in sämtlichen neutralen Lösungs-
st, wie die hornartigen Substanzen. Die Analyse führte
$_{22}H_{34}N_{10}O_{13}$, und die Verb. entsteht somit nach der Glei-
$I_5NO_2 = 9H_2O + NH_3 + C_{22}H_{34}N_{10}O_{13}$. Durch Hydro-
entsteht Glycocoll (und Glycolsäure?). Aus der Reaktions-
ein halbsalzsaures Salz, $(C_2H_5NO_2)_2$, HCl und das neutrale
des Glycocolls isoliert. *Ht.*

. de Jong. Kristallographische und optische Eigen-
-Acetamidopropionsäure [4]). — Die *α-Acetamidopropionsäure*,
. C_2H_3O) . COOH, Smp. 132—133°, bildet rhombische
b : *c* = 0,7729 : 1 : 1,0983. Aus wäss. Lsg. bilden sich
3 mm lange Kristalle, meist tafelförmig, zuweilen auch
Die Ebene der optischen Achsen ist (100). *Tr.*

scher. Spaltungen racemischer Aminosäuren in die optisch-
onenten. III. [5]) — Die Spaltung des racemischen Benzoyl-
mit Hilfe von Cinchonin und Chinidin. Größere Schwierig-
lie Verwandlung der Benzoylkörper in die entsprechenden
ne. Sie werden schwer hydrolysiert und racemisieren
ilweise. *r-Benzoylleucin*, $C_{13}H_{17}NO_3$, schm. bei 135 bis
em W. schwer l., l. in 200 Tln. sd. W. Ein Unterschied
aus natürlichen Leucin und aus synthetischem (α-Amino-
ure) bereiteten Präparat war nicht zu bemerken. *Benzoyl-*
Cinchoninsalz (Smp. 85°) abgeschieden, schm. ätherhaltig
60°, ätherfrei bei 104 bis 106°, l. in 120 Tln. kochenden
- 6,39°. Die Hydrolyse mit $^1/_{10}$ %iger HCl erfordert 7 Stdn.
immungen wurden $[\alpha]_D^{20°} = -16,00°$ und $-16,91°$ ge-
e Racemisierung nicht gänzlich zu vermeiden ist. *Benzoyl-*
Reinigung in das Chinidinsalz übergeführt) schm. wie
$[\alpha]_D^{20°} = +6,59°$. *Synthetisches l-Leucin*, aus der Benzoyl-
iher nicht bekannt. $[\alpha]_D^{20°} = +15,59°$. Das Präparat
twa 11 Proz. Racemkörper. *Inaktives Benzolsulfoleucin*,
is Leucin und Benzolsulfochlorid, derbe Prismen, Smp. 146°,
d. W. Ist zur Identifizierung der Aminosäure sehr ge-
des r-Leucins mit Phenylcyanat, $C_{13}H_{18}N_2O_3$, Nadeln,
n 300 Tln. sd. W. Zum Vergleich hat Vf. einige Deri-
nino-n-capronsäure dargestellt. *Benzoylverb.*, Blättchen,
kaltem W. *Benzolsulfoverb.*, Nadeln, Smp. 125°. *Ht.*

Behrend, Ferdinand C. Meyer und Yngve Buch-
enntnis des β-Aminocrotonsäureesters [6]). — Vff. haben

l. **12**, 1082. — [2]) Daselbst **21**, 155. — [3]) Ber. **33**, 2323—2326.
Krist. **33**, 159—160. — [5]) Ber. **33**, 2370—2382. — [6]) Ann.
—230.

zunächst dieselbe Beobachtung wie Knoevenagel[1]) gemacht, β-Aminocrotonsäureester in zwei physikalisch isomeren Formen exist Die metastabile Form schm. bei 20°, die stabile bei 33°. Beide stallisieren aus P. Ä. in großen monoklinen Kristallen (gemessen), aber kristallographisch verschieden sind. Gegen Phenylcyanat halten sich die beiden Formen des Esters ganz gleich, indem Phenyluramincrotonsäureester und Iminoacetmalonanilsäureester bil die durch Ä. getrennt werden können. *Iminoacetmalonanilsäure* $CH_3.C(NH).CH(CO.NH.C_6H_5).CO_2C_2H_5$, schwer l. in Ä., ll. i A., Smp. 125 bis 126°, monokline Tafeln (gemessen). Wird von Alk bei andauerndem Kochen zers., wobei als Zwischenprod. *Acetessiga* (Smp. 83 bis 84°) gebildet wird. Durch konz. H_2SO_4 wird er gla *Acetmalonanilester* (Smp. 56 bis 57,5°) übergeführt. *Phenyluran crotonsäureester*, $C_6H_5.NH.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$, l. in Blättchen, Smp. 98 bis 99°. Bei der Verseifung entsteht *Phenylme*

uracil, $\begin{array}{l}CH_3.C:CH.CO\\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; |\\ \quad\; NH.CO.N.C_6H_5\end{array}$, Blättchen, Smp. 244 bis 245°; un

Ä., l. in heißem W., Kristalle monoklin (gemessen). Gibt mit Br. W. *Dibromoxyphenylmethyluracil*, $C_{11}H_{10}N_2Br_2O_3 + 1^1/_2H_2O$, zers. bei etwa 190°. A. führt es in *Bromphenylmethyluracil*, $C_{11}H_9BrN$ über. Wie Phenylisocyanat reagiert auch Phenylsenföl auf Am crotonsäureester, indem zwei Körper entstehen, die durch verschie Löslichkeit in Alkali getrennt werden können. *Iminoacetmalonthio säureester*, $C_{13}H_{16}N_2O_2S$, monokline Nadeln (gemessen), Smp. 13 136°, l. in Alkali. *Thiophenylmethyluracil*, $C_{11}H_{10}N_2OS$, monol Blättchen (gemessen), wahrscheinlich isomorph mit Phenylmethylu Smp. 253 bis 255°, l. in Alkali, wl. in W., A. und Ä. I

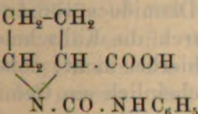
Robert Behrend und Hermann Schreiber. Über Broman crotonsäureester[2]). — Bringt man Acetbromamid und β-Aminocr säureester in äth. Lsg. zusammen, so scheidet sich Acetamid und die äth. Lsg. hinterläßt Kristalle von *Bromaminocrotonsäure* $C_6H_{10}O_2NBr$, Prismen oder feine Nädelchen, Smp. 72 bis 74°, in W., l. in P. Ä. Entsteht auch bei Einw. von NaOBr auf Am crotonsäureester. Durch verd. H_2SO_4 wird der Ester schon in Kälte in NH_3 und Bromacetessigester gespalten: $C_6H_{10}O_2NBr +$ $+ H_2SO_4 = C_6H_9O_3Br + NH_4HSO_4$, und zwar bildet sich nur α-B acetessigester. Mit Thioharnstoff in wäss. Lsg. erhält man *Me amidothiazolcarbonsäureester*, Smp. 175°. — Der Vorgang steht in liger Analogie zu der von Chattaway und Orton[3]) beobachteten Rk.

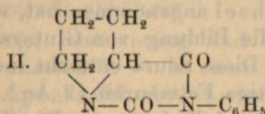
Emil Fischer. Synthese der αδ-Diaminovaleriansäure[4]) Es ist Vf. gelungen, genannte Säure, die er für die inaktive Form *Ornithins* hält, auf synthetischem Wege darzustellen. Zu diesem Zw bereitete er zunächst, indem er ein Gemisch von Phtalimidopropylm ester, Chlf. und Br dem Tageslichte aussetzte, den *Phtalimidopr brommalonester*, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CBr(CO_2C_2H_5)_2$. vollendeter Rk. gießt man die schwach rot gefärbte Lsg. in W.,

---

[1]) JB. f. 1899, S. 1364. — [2]) Ber. 33, 265—266. — [3]) Ber. 32, 573 f. 1899, S. 1569. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1900, S. 1111—1121.

$_2$, verdampft das Chlf. und kühlt den in heißem A. gelösten, Rückstand auf — 20° ab. Man gewinnt so ein farbloses, kristallinisch erstarrendes Öl, Smp. 51°; zers. sich bei peratur. Farblose kurze Prismen oder Tafeln (aus A.), wer l. in P.Ä., Alkalien wirken zersetzend. Erhitzt man en Ester mit alkoh. NH_3 im Rohr 12 Stunden auf 100°, ver- sg. und erhitzt den resultierenden Rückstand 12 Stunden 19) auf 100°, so scheidet sich nach dem Erkalten der der frei gewordenen Phtalsäure ab. Wird die salzsaure m Filtrieren verdampft, so kann man den Rest der Phtal- Ausäthern entfernen, und der Rückstand enthält dann außer die Hydrochloride der α-Pyrrolidincarbonsäure und anderer Lsg. des Rückstandes in 20 Tln. W. befreit man durch PbO von Halogen und NH_3, entbleit das Filtrat mit H_2S aus dem beim Verdampfen entstehenden braunen Sirup *idincarbonsäure* als Cu-Salz ab, indem man die wäss. Lsg. kocht und bis zur Kristallisation einengt. Man erhält so , $C_{10}H_{16}O_4N_2Cu + H_2O$, in blauen, glänzenden Blättchen, ocknen violett werden. Mit H_2S erhält man hieraus die (Smp. 205° unter Aufschäumen beim raschen Erhitzen, r gibt den Smp. 198° an). In stark alkalischer Lsg. ver- die Säure mit Phenylcyanat zur *Phenylcyanat-Pyrrolidin-* $C_{12}H_{14}N_2O_3$ (Form. I), Kristalle (aus Aceton), die bei etwa indem dabei das *Anhydrid*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (Form. II), entsteht.





id erhält man auch, wenn man die Lsg. in HCl verdampft. s A. feine, farblose Prismen, Smp. 118°, l. in A. und heißem *idopropylbrommalonsäure*, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CBr$ ntsteht, wenn man den Ester mit HBr (1,78) im Rohre uf 50° erhitzt und nach vollendeter Verseifung C_2H_5Br rjagt. Nach dem Verdünnen mit W. läßt man bei 0° kri- Die Säure bildet ein farbloses Kristallpulver und enthält n längeren Erhitzen auf 100° schm. die Säure und erleidet lle Zers. Auf 140 bis 145° erhitzt, verliert sie H_2O und t aus Bzl. *δ-Phtalimido-α-bromvaleriansäure*, $C_{13}H_{12}O_4NBr$ $)_2N.CH_2.CH_2.CHBr.COOH$. Kristalle (aus Bzl.), Smp. °. Mit bei 0° gesättigtem wäss. NH_3 12 Stunden im Rohr 5° erhitzt, liefert die genannte Säure, wenn man das so aktionsprod. nach dem Abdampfen mit HCl (1,19) im 00° erhitzt, *αδ-Diaminovaleriansäure* als Chlorhydrat und die durch Ausschütteln mit Ä. beseitigt wird. Die Diamino- e wurde durch ihre *Dibenzoylverb.* charakterisiert. Letztere, (Smp. 184 bis 185°), bildet sich neben Benzamid und Benzoë- man das Rohprod. der obigen Säure mit C_6H_5COCl und Eiskühlung schüttelt. Die alkalische Fl. wird vom Benz- nt, angesäuert und die Dibenzoylaminovaleriansäure von

der beigemengten Benzoësäure durch Auskochen mit W. befreit. D
Dibenzoylverb. zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem unter dem Na
Ornithursäure von Jaffé beschriebenen *Dibenzoylornithin* (Smp. 18
Die genannte Säure wurde ins *Ca-Salz*, $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$, verwan
Mit rauchender HCl gibt die Dibenzoylverb. in der Wärme ein
Monobenzoylornithin sehr ähnliches Prod., das bei 225° erweicht
bei 238° unter Gasentw. schm., unterscheidet sich aber von dem
Jaffé beschriebenen Prod. in der Kristallform. Die freie $\alpha\delta$-Diam
valeriansäure hat Vf. nur qualitativ untersucht. In allen Eigenscha
stimmt sie mit Ornithin überein, ist aber nicht optisch-aktiv. *T*

Alexander Ellinger. Die Konstitution des Ornithins und
Lysins. Zugleich ein Beitrag zur Eiweißfäulnis [1]). — Durch Fäul
bakterien hat Vf. das *Ornithin* und *Lysin* gespalten und bilden
aus dem ersteren *Putrescin* ($\alpha\delta$-Tetramethylendiamin) und aus
letzteren *Cadaverin* ($\alpha\varepsilon$-Diaminopentamethylen) in 36 %iger Ausbe
Hieraus ergibt sich eine Bestätigung der für das Lysin angenomme
Zus. als α, ε-Diaminocapronsäure. Das Auftreten der genannten Ptom
bei der Eiweißfäulnis beruht wohl auf einer vorherigen hydrolytisc
Spaltung der Eiweißkörper in Lysin und Arginin, bzw. Ornithin,
nach die beiden Diaminosäuren unter CO_2-Abspaltung die Dian
liefern. *H*

Yandell Henderson. Ein Beitrag zur Kenntnis der He
basen [2]). — Vf. hat acht aus verschiedenen Quellen stammende Ly
präparate untersucht und ihre Identität festgestellt. Wenn das *Ly*
wie Drechsel angenommen hat, eine $\alpha\varepsilon$-Diamidocapronsäure ist, ko
aus ihm die Bildung von Glutarsäure durch die Kalischmelze erwa
werden. Diese Säure entsteht indessen hierbei nicht, sondern man
hält flüchtige Fettsäuren (2 Äq.), wahrscheinlich ein Gemisch aus I
pionsäure und Essigsäure. Die Glutarsäure selbst aber zerfällt bei
Kalischmelze in die genannten Säuren. *Arginin* gibt unter gleic
Verhältnissen nur 1 Äq. flüchtige Säure. Die Ergebnisse machen
das *Lysin* folgende Formel höchstwahrscheinlich: $CO_2H.CH(NH_2).C$
$.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *H*

H. Schiff. Studien über die Polyaspartsäuren. Dritte Mitteilun
— I. *Polyaspartamide*. (Mit Giulio Marzichi.) Wird das in
früheren Mitteilungen [4]) beschriebene Otcaspartid mit NH_3 in äth. I
auf 100° erhitzt, so bildet sich ein gelbes Pulver, $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 4N$
welches leicht NH_3 verliert und in *Octaspartidtriamid*, $C_{32}H_{26}N_8$
$. 3 NH_3$, übergeht, welches dem Diamid sehr ähnlich ist. Beim schne
Erhitzen des kristallwasserhaltigen Tetraspartids ($4^1/_2 H_2O$) bildet s
nicht die H_2O-freie Verb., sondern *Diaspartid-diaspartsäure*, welche
NH_3 in der Kälte die *Verb.* $C_{16}H_{18}N_4O_{11}.4NH_3$ liefert, die leicht in
Diammoniakverb., $C_{16}H_{18}N_4O_{11}.2NH_3$, übergeht. Beim Eindampfen ih
wäss. Lsg. bildet sich die *Verb.* $C_{16}H_{22}N_4O_{12}.NH_3$, und aus einer I
in NH_3 scheidet sich das schwer l. *Salz*, $C_{16}H_{22}N_4O_{12}.4NH_3$, a
Alle diese Ammoniaktetraspartate verlieren beim Erhitzen NH_3 u
liefern hierbei Octaspartid. — II. *Substituierte Polyasparagine*. (

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 334—348. — [2]) Daselbst, S. 320—328
[3]) Gazz. chim. ital. 30, I, 8—25. — [4]) JB. f. 1898, S. 1420 u. f. 1899, S. 1

Diamylaminooctaspartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $2\,C_5H_{13}N$, aus
d Amylamin bei 130 bis 140°. Gelbe Masse, unl. in gewöhn-
en. *Hexaamylaminooctaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $6\,C_5H_{13}N$,
50° und *Heptaamyloctaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $7\,C_5H_{13}N$,
53°. Piperidin reagiert nicht mit Octaspartid. *Tetra-*
spartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $4\,C_7H_9N$, aus den Komponenten
0° gebildet, gibt beim weiteren Erhitzen mit Benzylamin
enzylaminoctaspartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $8\,C_7H_9N$. Beide gelbe
toluylendiaminooctaspartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $4\,C_7H_{10}N_2$, bildet
Dibenzidinoctaspartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $2\,C_{12}H_{12}N_2$, ent-
° und *Tribenzidinoctaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $3\,C_{12}H_{12}N_2$,
nzidinoctaspartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$, $5\,C_{12}H_{12}N_2$, bei 190°.
onaphtylaminoctaspartid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 12\,C_{10}H_7NH_2$
et sich beim Erhitzen mit Naphtylamin auf 230°. Gelb-
Smp. 165 bis 166°. Die Verb. entspricht den früher [1])
Anilinderivaten. — Aus den Versuchen des Vfs. ergibt
Zahl der in die Aspartiden eintretenden Amingruppen
Natur der Base als aromatische oder aliphatische Verb.,
ster Linie von den Reaktionsbedingungen abhängig ist.
ren Amine reagieren. Amide treten nicht in Rk. *Ht.*

e. Über verunreinigte Brunnenwässer aus Guillotière
in Lyon [2]). — Vf. hat in diesen Wässern, die ein Typhus-
rufen hatten, *Cystin*, welches an Fe gebunden war, er-
ässer enthielten weder Albuminoide noch Nucleoproteïde.
Cystins ist von der Jahreszeit abhängig. . *Tr.*

se. Über die Auffindung, Bestimmung und die Ver-
s Cystins in den Schmutzwässern [3]). — In einer früheren
Vf. gezeigt, daß in den Lyoner Schmutzwässern *Cystin*,
en, enthalten ist. Zum Nachweise des Cystins benutzt
Verb. von p-Diazobenzolsulfonsaurem Na, die mit Cystin
be Färbung gibt, deren Intensität der Cystinmenge pro-
Zur Bereitung des genannten Reagens löst man 50 *g*
ulfonsaures Na in etwa 1 Liter W., entfärbt im Dunkeln,
ellt sich außerdem kalt gesättigte Lsgg. von $HgCl_2$ bzw.
sdann fügt man die $HgCl_2$-Lsg. zur Amidobenzolsulfon-
nelt den aus mikroskopischen Nadeln bestehenden weißen
wäscht ihn aus und läßt ihn nach Zugabe von NaCl-Lsg.
tzterer Lsg. sich auflösen. Nach 2 Tagen erhält man eine
ern organische Substanzen ferngehalten werden. Außerdem
Diazotierung bzw. Prüfung noch eine 0,4%ige NOOK-
e gesättigte SO_2-Lsg. nötig. Um auf Cystin zu prüfen,
einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen 100 ccm des
W., fügt 5 ccm der $HgCl_2$-Verb., 2 ccm NOOK und
HCl hinzu, schüttelt und läßt den verschlossenen Kolben
tehen. Nach 6stündigem Stehen erreicht in Ggw. von
ngefärbung ihr Maximum. Man läßt nunmehr nach Zu-
cm SO_2-Lsg. die Fl. noch 2 Stunden stehen. Tritt eine

898, S. 1421. — [2]) Compt. rend. **130**, 579—581. — [3]) Daselbst,

Entfärbung hierbei ein, so ist Cystin im W. nicht zugegen und Färbung rührte von ammoniakalischen, H_2S-haltigen Wässern, degeneriertem cystinhaltigen W. her. Ein zweiter Fall kann eintr daß die über die ganze Oberfläche sichtbare Orangefärbung auf Zu von SO_2 verschwindet, der Meniskus aber die ursprüngliche Färl beibehält. Es liegen dann leicht cystinhaltige Wässer vor. Mehr weniger Cystin liegt vor, wenn die über die ganze Fl. verteilte Färl durch SO_2 nicht verschwindet. Die Bestimmung des Cystins entweder durch eine S- oder Fe-Bestimmung oder auf kolorimetris Wege erfolgen. Alle Wässer, die aus Häusern stammten, in d Typhus herrschte, enthielten Cystin, der höchste Gehalt desselben be 0,03 g pro Liter. Die Cystinmenge ändert sich mit der Jahreszeit ist im Maximum im September und Oktober, im Minimum im Feb und März. T

M. Molinié. Über die Prüfung auf Cystin in den Schn wässern [1]). — Das von Causse zum Nachweise von *Cystin* [2]) empfol Reagens ($HgCl_2$-Verb. vom p-Diazobenzolsulfonat), das mit dieser stanz eine orangegelbe, in Ggw. von SO_2 beständige Färbung li ist nach Vf. kein spezifisches Reagens auf Cystin, da es mit jedem selbst mit destilliertem W. eine orangegelbe, durch SO_2 nicht schwindende Färbung gibt, sobald das W. saure Rk. zeigt. T

H. Causse. Reaktion zwischen p-diazobenzolsulfonsaurem Nat und Eisencystinat, das in Schmutzwässern enthalten ist [3]). — Molinié [4]) sollen alle sauren Wässer, selbst destilliertes W. mit p-d benzolsulfonsaurem Na reagieren, und deshalb soll die vom Vf. für Nachweis von *Cystin* empfohlene Methode nicht charakteristisch Vf. antwortet auf die Kritik von Molinié und teilt mit, daß er wie vor an seiner Methode festhalte. Tritt bei destilliertem W. Rk. mit dem genannten Reagens ein, so ist das ein Beweis für die reinheit des destillierten W. Enthält W. Verbb. von Fe mit org schen Gruppen CSH und COH, so erhält man eine positive, durch nicht zerstörbare Rk. Phenole, wie Resorcin, Brenzkatechin und Ph zeigen dieselben Erscheinungen, jedoch mit besonderen Färbun Die Gruppen CSH und COH sind das Resultat einer putriden Gär die im W. eingetreten ist. Es ist daher die Beziehung, welche zwis dem Grade der Verunreinigung eines W. und seinem Verhalten g obiges Reagens besteht, verständlich. T

H. Causse. Über die Gegenwart von Cystin und Tyrosin in Schmutzwässern [5]). — Nachdem Vf. in einer Einleitung die Bestimm der organischen Substanz im W. ganz allgemein besprochen hat, we er sich zur speziellen Besprechung von Wässern, die *Cystin* bzw. *Ty* enthalten. Zu den ersteren gehören z. B. die Brunnenwässer linken Rhoneufer. (die Quartiere de la Guillotière und Brotteau Lyon). Wässer, die kein Cystin, wohl aber Tyrosin enthalten, man im Inneren der Stadt an. Die cystinhaltigen Wässer zeigen w ausgesprochenen Geruch und Geschmack. Destilliert man sie geringem Luftzutritt, so beobachtet man weiße Flocken von S.

[1]) Compt. rend. **131**, 720—721. — [2]) Vgl. vorangehendes Refer [3]) Compt. rend. **131**, 1220—1222. — [4]) Daselbst, S. 720; vgl. vorsteh Referat. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 481—496.

ilt H_2S und schwärzt Pb-Papier. Diese Wässer enthalten kein NH_3. W., das mit Nessler-Reagens die NH_3-Rk. e nicht mehr, nachdem das W. einige Zeit bei 35 bis 40° it. Durch eine sehr rege Bakterientätigkeit ist NH_3 in NO_2OH verwandelt. Deshalb beobachtet man NH_3 in ern vorzugsweise im Winter, kaum aber in der heißen Nitrite und Nitrate sind in reichlicher Menge in diesen thalten. Mit p-diazobenzolsulfonsaurem Na geben die n Wässer eine durch SO_2 nicht verschwindende Orange-terschied von den tyrosinhaltigen Wässern). Essigsaure bt eine violette Färbung, aber keine Fällung, NH_4SH fällt niger Zeit; durch CNSK oder $K_4Fe(CN)_6$ wird Fe nicht e letztgenannten Reagenzien geben aber Fe-Rk., wenn man Br oxydiert. Erhitzt man cystinhaltiges W. mit Ober- Reagens und schüttelt dann mit Chlf., so färbt sich ettblau. Um die Verb. von *Cystin* und Fe zu extrahieren, das cystinhaltige W. durch eine lange Schicht Glaswolle n zum Filtrat ein Gemisch gleicher Voll. gesättigten Baryt- $BaCl_2$ (1:50). Der nach längerem Stehen gesammelte besteht aus $BaSO_4$, $BaCO_3$, CaO, MgO und der Doppelverb. nd Baryumcystinat. Der Niederschlag wird mit K_2CO_3-Lsg. de erhitzt, während man H durchleitet, indem man alle Teile rch Schütteln mit dem Alkalicarbonat in Berührung bringt. bsitzen der Fl. trennt man die geklärte Fl. vom Rückstand lt letzteren nochmals unter den gleichen Bedingungen mit vereinigten Fll. dienen nach dem Filtrieren zur Bestim-rhältnisses von C/N und Fe/S, sowie zu verschiedenen Rkk. bestimmen, mißt man 100 ccm der alkalischen Fl. ab, neu-au mit H_2SO_4, dampft die Fl. ab, trocknet über H_2SO_4, Rückstand mit CuO und verbrennt ihn in einem Rohr, das Sprengelschen Pumpe evakuiert ist. Das über Hg ge-s wird gemessen und CO_2 absorptiometrisch ermittelt. Den a aus der Differenz. Um das Verhältnis Fe/S zu ermitteln, 100 ccm der alkalischen Fl. in der Hitze Bromwasser bis ung, erhitzt nach einigen Stunden nach Zusatz von HCl irbung und bestimmt in der Fl. das Fe kolorimetrisch und . Den dritten Teil der oben erwähnten alkalischen Fl. be-ır mikroskopischen Prüfung, sowie zu verschiedenen Rkk. Teil der Arbeit enthält die Einw. von p-diazobenzolsulfon-uf cystinhaltige Fl., die Bereitung von diesem Reagens, sowie e Verwendung bei der Prüfung auf Cystin. Auch die Be-s Cystins zum Typhusfieber, sowie die Veränderungen des en besprochen. Alle diese Tatsachen sind schon an anderer rochen worden. Weitere in der Arbeit enthaltene Mit-er tyrosinhaltige Wässer, die Isolierung des Tyrosins, seine und Veränderung sind gleichfalls schon früher an anderer ergegeben. *Tr.*

t. rend. **130**, 785—788; **131**, 1220—1222; vgl. vorstehende Refe-mpt. rend. **130**, 1196—1198.

Cyansäuren.

Jocelyn Field Thorpe. Die Konstitution des Natriumcyanes esters und Natriummethylcyanessigesters [1]). — Vf. kommt bei sei Untersuchungen zu dem Schluß, daß das Verhalten der Natriumcy essigester am besten mit der Formel $CN.CR:C(ONa)OC_2H_5$ zusamm geht. Bei Einw. von W. auf Natriumcyanessigester bildet sich cy essigsaures Na, aber ohne daß die Lsg. alkalische Rk. annimmt. kann sich also hierbei kein NaOH bilden, welches dann verseifend den Ester einwirken sollte. Vf. gibt für die Rk. folgende Gleichu $CN.CH:C(ONa)OC_2H_5 + H_2O = CN.CH_2.C(ONa)(OH)OC_2H_5 =$ $.CH_2.CO_2Na + C_2H_5OH$. Die Kondensation zwischen Natriumcy essigester und ungesättigten Estern der Acrylreihe kann auch durch Annahme der genannten Formel für Natriumcyanessigester leicht erk werden, wie in der Abhandlung näher erläutert wird. Die ungesätt Natur der Verb. zeigt sich auch darin, daß sie Additionsprodd. mit B und Jod bildet. Diese konnten nicht rein gewonnen werden, weil sich bei Dest. unter vermindertem Druck zers. Solche Prodd. gibt a Natriummethylcyanessigester. Dieser kondensiert sich mit Dimet acrylsäureester zu dem Ester $CO_2H.CH(CN).C(CH_3).C(CH_3).CO_2C$ (Ausbeute nur 17 Proz.), welcher bei der Dest. in *γ-Cyantrimet buttersäureester*, $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, übergeht, dem beim Verseifen die *αββ-Trimethylglutarsäure*, $CO_2H.CH_2.C(C$ $.CH(CH_3).CO_2H$, entsteht. Wird wieder die Na-Verb. des Kon sationsprod. mit CH_3J behandelt und das entstandene Methylder verseift, so bildet sich unter CO_2-Abspaltung ein Gemisch von *cis- trans-αα₁ββ-Tetramethylglutarsäure*, $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH($ $.CO_2H$. Auch diese Rkk. lassen sich am besten durch die Formel $.C(CH_3):C(ONa)OC_2H_5$ erklären. Die genannten Verbb. werde anderem Zusammenhang näher beschrieben. *H*

G. Errera und F. Perciabosco. Wirkung der Halogene Natriumcyanessigester [2]). — In der Absicht, Dicyanbernsteinsäuree darzustellen, ließen Vff. J und Br auf Natriumcyanessigester in äth. einwirken. Die Rk. verläuft aber ganz anders. Neben zwei vorlä nicht näher untersuchten Körpern (Smp. 145 und 70°) bildet sich *methylentricyantricarbonester*, $C_{15}H_{15}N_3O_6$, Nadeln oder Blättchen, S 119°, unl. in W., ll. in A. und w. Bzl. Es ist offenbar dieselbe V die Thorpe und Joung als Dicyanbernsteinsäureester beschrie haben. Der Ester wird zu *Trimethylentetracarbonsäure*, $C_7H_6O_8 + 2$ Smp. 193 bis 194°, verseift. *Ca-Salz*, $C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2 H_2O$. *Na-S* $C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$. Über 200° erhitzt, liefert die Säure *Trimethy tricarbonsäure*, $C_6H_6O_6$ (Smp. 215°). Bei der Verseifung des Trimethy tricarbonsäureesters mit $Ba(OH)_2$ bilden sich auch andere Verseifu prodd., wie *Tricyantrimethylen* (Smp. 182 bis 184°) und eine bei bis 195° schm. Verb., wahrscheinlich *Trimethylencyantricarbonsäure*.

Gust. Komppa. Kondensation von Ketonen mit Cyanessigest — Unter Anwendung von Diäthylamin gelang es Vf., *Aceton* mit *C*

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 923—935. — [2]) Ber. 33, 2976—2981. — [3]) Das S. 3530—3534.

densieren, wobei zwei Substanzen gebildet werden, die
ren getrennt werden können. *Dimethylmethylencyan-*
C:C(CN).$CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{10}$ 108°, erstarrt zu Nadeln,
sich nicht verseifen. *Dimethylmethylendicyanessigester,*
).$CO_2C_2H_5]_2$, Sdp.$_{10}$ 186 bis 188°. Aus Ligroin Tafeln,
Gibt mit Na-Äthylat eine gelbe Na-Verb. Wird mit
imethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_4$, verseift. Flache Nadeln,
ydrid, Smp. 124°. *Ht.*

. Synthesen neuer Glutarsäure- und Trimethylen-
areschi und Grande[2]) haben gefunden, daß bei
nd *Cyanessigester* auf aliphatische Ketone Piperidin-
. Vf. hat diese Rk. auf *Methylpropyl-* und *Methyl-*
ewandt. *ββ-Methylpropyl-αα-dicyanglutarimid,*
em erstgenannten gewonnen, Smp. 201 bis 202°, l. in
NH_4-Salz, $C_{11}H_{12}(NH_4)N_3O_2$, Smp. 192 bis 193°,
ewöhnlicher Temperatur NH_3. In wäss. Lsg. zerfällt
und das NH_4-Salz des *Methyldicyanglutarimids. Ag-*
flockiger Niederschlag. *Bromderivat,* $C_{11}H_{11}Br_2N_3O_2$,
fast unl. in kaltem, l. in sd. W. Liefert beim Er-
3,3-Methylpropyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonimid,
83°, fast unl. in kaltem, l. in w. W. Zerfällt beim
H in NH_3 und *1,1-Methylpropyl-2,3-dicyantri-*
e, $C_{11}H_{12}N_2O_4$, kristallisierte Masse, Smp. 116 bis
β-Methylisopropyl-αα-dicyanglutarimid, $C_{11}H_{13}N_3O_2$,
eton, Cyanessigester und wäss. NH_3, große Platten,
in A. In verd. NH_3-Lsg. zerfällt das NH_4-Salz
ntw. (Propan?) in das NH_4-Salz des *Methyldicyan-*
$_3O_2$. *Bromderivat,* $C_{11}H_{11}Br_2N_3O_2$, Smp. 163 bis
Methylisopropyl-1,2-dicyantrimethylencarbonsäure-
te Prismen, schm. gegen 240°, wl. in W. *Ag-Salz,*
ger Niederschlag. *Ht.*

stellung der β-Alkyl-α-cyancrotonsäureester, CH_3
$_5$, isomer mit den Acetoalkylcyanessigestern, CH_3
H_5[3]). — Der Acetylcyanessigester enthält die
—, welche auch in dem Cyancampher vorkommt,
ar, daß auch hier Alkylderivate der entsprechen-
werden können. Wird das Ag-Salz des Acetyl-
yljodid gekocht, so resultiert in der Tat *β-Äth-*
er, $CH_3.C(OC_2H_5):C(CN).CO_2C_2H_5$, Nadeln,
Bzl., unl. in W. und KOH. Der saure Charakter
ers ist verschwunden. Durch HCl wird der
id und Acetylcyanessigester gespalten. NH_3 er-
otonsäureester, Smp. 185°. In ähnlicher Weise
-Methoxy-α-cyancrotonsäuremethylester, CH_3
$_3$, Smp. 134°; *β-Propyloxy-α-cyancrotonsäureester,*
is 86°; *β-Isobutyloxy-α-cyancrotonsäureester,*

, I, 265—278. — [2]) JB. f. 1899, S. 1371. — [3]) Compt.

$C_{11}H_{17}NO_3$, Smp. 94°, und *β-Benzyloxy-α-cyancrotonsäureester*, $C_{14}H_{1}$ Smp. 113°. In allen Fällen bilden sich also Enoläther.

R. Thomas-Mamert und St. Weil. Einw. von Cyanwasser säure auf Ketipinsäureester [1]). — Bei Einw. von nascierendem auf Ketipinsäureester in äth. Lsg. bilden sich zwei Körper, der ei Ä. l., der andere in Ä. unl. Der erstgenannte, von dem sich nur 3 bilden, ist *3,4-Dioxy-3,4-dicyanhexandisäureäthylester*, $CO_2C_2H_5$. .C(CN)(OH).C(CN)(OH).CH_2.$CO_2C_2H_5$, große Tafeln, Smp. 164°. beim Verseifen das Salz der zugehörigen *Estersäure*, $C_{12}H_{18}O_{10}$, wäh bei Einw. von HCN auf die freie Ketipinsäure das *K-Salz des Ket säuredicyanhydrins*, $C_8H_6O_6N_2K_2$, entsteht. Die in Ä. unl. *Verb.* ha Zus. $C_{21}H_{25}O_{12}K$ und ist entstanden nach der Gleichung 2 ($C_{10}H$ + KCN + HCl = $C_{21}H_{25}O_{12}K$ + NH_4Cl. Sie bildet eine gelbe Kri masse, ll. in W. Die entsprechende freie Säure ist ein dickes Öl. das oben genannte Dicyanhydrin nur in ganz geringer Menge erh wurde, konnte es in bezug auf die zu erwartende Stereoisomerie untersucht werden. — *Einw. von Benzyliden-β-naphtylamin auf Ket säureester*. Es bildet sich hierbei durch Kondensation bei den b Methylengruppen die *Verb.* $C_{44}H_{40}N_2O_6$, 2 H_2O, Smp. 125°, l. in meisten Lösungsmitteln, unl. in W.; findet die Kondensation in von Piperidin statt, so entstehen hellrote Kristalle vom Smp. 80°.

Säureamide.

N. A. Menschutkin. Zur Frage der Struktur der Säureami — Vf. hält die neuerdings von vielen Forschern für das Acetamid geschlagene tautomere Formel $CH_3C(OH):NH$ für nicht richtig, dann müßte bei der Bildung des Acetamids aus CH_3COOH und das NH_3 nicht mit dem OH, sondern mit dem O der CO-Gr reagieren. Wenn das auch bei den Ketonen und Aldehyden der ist, so findet diese Rk. aber doch nicht dort statt, wo eine OH-Gr zur Verfügung steht. Ebenso müßte man bei der Annahme der formel vermuten, daß bei der Rk. zwischen sekundären Aminen Essigsäure eine sehr unwahrscheinliche Wanderung einer CH_3-Gr von N zum O stattfindet nach der Rk. $CH_3COOH + NH(CH_3)_2 =$ $C(OCH_3):N.CH_3 + H_2O$, da L. Musselins (vgl. diesen JB., S. nachgewiesen hat, daß die Acetylierung des NH_3 der primären sekundären Amine ganz analog verläuft. Ebenso schwer verstän wäre nach dieser Formel die Umlagerung bei der Spaltung des Dime acetamids nach der Rk.: $CH_3C(OCH_3):N.CH_3 + H_2O = CH_3C$ $+ NH(CH_3)_2$. Vf. hält daher an der alten Formel CH_3CONH_2 Was den Umstand anbetrifft, daß Tafel [3]) aus dem Ag-Salz des Benza und Äthyljodids nicht Äthylbenzamid, $C_6H_5CO.NHC_2H_5$, sondern imidoäther, $C_6H_5C(OC_2H_5):NH$, erhalten hat, so erklärt ihn der Vf. d eine vorhergegangene Anlagerung von C_2H_5J an $C_6H_5CONHAg$,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 430—437. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ge 35—40. — [3]) Ber. 23, 102; JB. f. 1890, S. 1755.

diär die Verb. $\begin{matrix} C_6H_5CJ{-}NHAg \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ bildet, aus der durch AgJ-
die Verb. $C_6H_5C(OC_2H_5){=}NH$ entsteht. *I.w.*

agesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Ver-
Darstellung von Alphoxylacetamiden. [D. R.-P. Nr. 108342][1]).
hält *Alphoxylacetamide*, wenn man *Chloracetamid* mit den
biger Alphole zur Rk. bringt. Hergestellt wurden die Alph-
le aus Phenol, Guajacol, α-Naphtol, β-Naphtol, p-Nitrophenol,
und Tribromphenol. *Oett.*

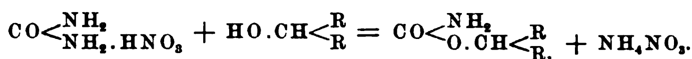
richs und G. Beckurts. Zur Kenntnis der Rhodanessig-
Wie Frerichs[3]) nachgewiesen hat, existieren die Rhodan-
ne in Verbb., welche zwei isomeren Rhodanessigsäuren an-
ff. haben gefunden, daß bei Einw. von Rhodankalium auf
rethane zunächst die *Isorhodanacetylurethane* sich bilden,
h Erhitzen ihrer Lsgg. in die *normalen Rhodanacetylurethane*
Diese Verbb. sind voneinander sehr verschieden, unter
ben die Isoverbb. mit Alkali tief rotgelbe Lsgg., welche beim
$_2$S und HCN entwickeln, während die normalen Verbb. beim
nit Alkali Thioglycolsäure liefern. Weiter haben Vff. ge-
die von Claesson[4]) beschriebenen Salze und Ester der
säure nicht Verbb. der normalen Säure, sondern der Iso-
säure sind, und daß die freie Säure ein Gemisch aus den
en ist, während das Amid der normalen Säure entspricht.
rb. beschreiben Vff. *Isorhodanacetamid*, $SCN.CH_2.CONH_2$,
alium und Chloracetamid. Kann in enorm großen Kristallen
rden, Smp. 115°, ll. in heißem A. und W. Von Alkali wird
H_2S und HCN zersetzt. *Ht.*

richs und H. Beckurts. Zur Kenntnis der Rhodanessig-
– Vff. haben beim weiteren Studium der Rhodanessigsäuren
ß die Verb., welche sie als *Isorhodanacetamid* beschrieben
iges Ref.), mit dem von Miolati[6]) dargestellten *Sulfocyan-*
ntisch ist, und daß sein Umlagerungsprod., sowie auch die
nessigester und NH_3 entstehende Verb. nicht normales
mid, sondern *Thiohydantoin* ist. Auch die übrigen als
r normalen Rhodanessigsäure angesprochenen Verbb. sind
e des Thiohydantoins. Die Rhodanacetylurethane sind
incarbonsäureester, Rhodanacetylmethylharnstoff ist Thio-
rbomethylamid usw. Es existieren wahrscheinlich überhaupt
le Rhodanessigsäure und keine Verbb. derselben. Die Verbb.
nessigsäure sind einer mol. Umlagerung fähig, wobei Thio-
entstehen. *Ht.*

nfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-
Darstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole.
. 114396][7]). — Durch Einw. der Salze des Harnstoffs oder,
weniger vorteilhaft, des Harnstoffs selbst auf gewisse sekun-

tbl. 21, 387. — [2]) Arch. Pharm. 238, 9—15. — [3]) JB. f. 1899,
) JB. f. 1877, S. 681. — [5]) Arch. Pharm. 238, 317—320. —
7, S. 975. — [7]) Patentbl. 21, 1475.

däre Alkohole erhält man *Urethane*, welche eine wesentlich intensiv schlaferregende Wirkung zeigen als das gewöhnliche Urethan:



$$CO<^{NH_2}_{NH_2.HNO_3} + HO.CH<^R_R = CO<^{NH_2}_{O.CH<^R_{R_1}} + NH_4NO_3.$$

In Anwendung gelangten folgende sekundäre Alkohole: Methyläth carbinol, Diäthylcarbinol, Methylpropylcarbinol, Methylisopropylcarbin Äthylpropylcarbinol, Äthylisopropylcarbinol, Methylbutylcarbinol, propylcarbinol. *Oett.*

H. Flemming. Darstellung von Harnstoff aus Guanidin [1]). Seitdem Guanidinsalze in reinem Zustande im Handel zu mäßig Preisen zu haben sind, verdient die Darstellungsweise des *Harnst* aus Guanidin durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ Beachtung. Die Operati ist einfach und das Prod. sehr rein. Hat man Guanidinsulfat o -carbonat als Ausgangsmaterial verwendet, so braucht man nur filtrieren und erhält beim Eindampfen des Filtrats direkt einen technis reinen Harnstoff. *Ht*

Wl. Gulewitsch. Zur Frage nach dem Chemismus der vita Harnstoffbildung. I. Einleitung [2]). — Vf. ist zu der Ansicht gekomm daß die Harnstoffbildung im tierischen Organismus in verschiede Weise geschieht, und daß also die meisten der diesbezüglichen Theor eine gewisse Berechtigung haben. *Ht*

Julius Stieglitz und R. H. Mc Kee. Über Methylisoharnstoff — Wie Vf. früher mitgeteilt [4]), bildet sich das HCl-Salz des *Methyli harnstoffs*, $NH_2.C(OCH_3):NH$, aus Cyanamid und Methylalkohol Einw. von HCl. Durch Einhaltung gewisser Bedingungen läßt sich dem Salz der freie Äther mit KOH isolieren. Er bildet eine krista sierte Masse, Smp. 44 bis 45°, $Sdp._{11}$ 83°. Besitzt stark basische Eig schaften. Spaltet beim Erhitzen auch mit sehr verd. HCl Methylchlo ab. *Äthylisoharnstoff*, $NH_2.C(NH).OC_2H_5$, Smp. 42°, $Sdp._{15}$ 95 bis 9 Die Harnstoffäther können als Aminourethane betrachtet werden.

C. Harries und Maurus Weiss. Über eine Darstellungswe des Hydantoins [5]). — Der salzsaure Glycocolläthylester setzt sich K-Cyanat in wäss. Lsg. zu *Hydantoinsäureäthylester*, $NH_2.CO.NH.C$ $.CO_2C_2H_5$, um, Nadeln, Smp. 135°, aus welchem beim Schmelzen o Eindampfen mit HCl Hydantoin gewonnen wird. Die Rkk. gehen s glatt und fast quantitativ vonstatten, und die Methode eignet s vorteilhaft zur Darst. des Hydantoins. *Ht*

Wilhelm Traube in Berlin. Verfahren zur Darstellung ei Guanidin- und eines Pyrimidinderivates. [D. R.-P. Nr. 115253] [6]). Durch Einw. von *Guanidin* auf Cyanessigsäureäthylester in alkoh. L entstehen *Cyanacetylguanidin* und *Imidomalonylguanidin*, das auch *2,4-Diamino-6-oxypyrimidin* bezeichnet werden kann. Ersteres k stallisiert aus der alkoh. Rk.-Fl., während das Pyrimidinderivat gel bleibt. *Oett*

---

1) Chemikerzeit. **24**, 56. — 2) Zeitschr. physiol. Chem. **30**, 523—5 — 3) Ber. **33**, 1517—1519. — 4) Daselbst, S. 807; vgl. diesen JB., Kap. Anili — 5) Ber. **33**, 3418—3420. — 6) Patentbl. **21**, 1561.

regor. Beiträge zur Physiologie des Kreatinins. I. Mit-
Grund seiner Untersuchungen stellt Vf. die Hypothese
tinin ein Prod. eines spezifischen Muskelstoffwechsels,
die die Tätigkeit dieses Organs begleitende Dissimi-
ndteile sei. *Ht.*

wantke. Zur Kristallform des Histidindichlorids [2]).
n der Kristalle des *Histidindichlorids* und der des
ds hat Vf. zwischen denselben eine Morphotropie an-
ristalle des ersteren sind indessen kristallwasserfrei,
t die Übereinstimmung als auf Isomorphie beruhend,
Mol. HCl bei dem Dichlorid die Rolle des Kristall-
Ht.

Über die Bildung von Arginin in den Koniferen [3]).
n entsteht *Arginin* nicht allein durch Zers. der Pro-
etisch auch aus den Ammoniumsalzen und Nitraten.
wird durch Assimilation der Ammoniumsalze nur
r Arginin gebildet. Die synthetische Argininbildung
d im diffusen Tageslicht. Im Dunkeln häuft sich
Keimlingen der Koniferen an, im vollen Tageslicht
stadium, dann nimmt es bei weiterer Belichtung
hrt sich im Dunkeln wieder. In Ggw. mineralischer
mwandlung in Proteïde durch das Licht begünstigt.
in den Keimlingen enthaltenen Arginins entsteht
Zers. der Reserveproteïde, ein anderer Teil scheint
g anderer Amidoverbb. zu resultieren. *Tr.*

in Beitrag zur Kenntnis des Arginins [4]). — Bei
f die aus den Samen von Cryptomeria japonica,
Gingko biloba dargestellten Proteïde bilden sich
denen das *Arginin* bemerkenswert ist. Die etio-
n Cryptomeria und Pinus liefern neben anderen
wiegend Arginin, während es aus den Schößlingen
eringer Menge erhalten wird. Die Proteïde aus
ingen sind vermutlich dieselben. *Tr.*

n und A. Jochelsohn. Zur Frage nach dem
Harnstoffbildung. II. Über das Vorkommen von
— Zur experimentellen Bekräftigung der Ver-
stoff durch hydrolytische Spaltung der Eiweiß-
ntsteht, war es von Interesse, das *Arginin* als
lteil des Tierorganismus aufzufinden. Aus den
f. geht hervor, daß die Ochsenmilz diese Base
m erstenmal als ein Bestandteil des Organismus
Ht.

ige Bemerkungen über das Arginin [6]). — Wie
eigen, liegt kein Grund mehr vor, eine Ver-
dem tierischen und dem pflanzlichen *Arginin*

Chem. 31, 98—118. — [2]) Daselbst 29, 492. —
f Agriculture 4, 25—67; Ref. Chem. Centr. 71,
College of Agriculture 4, 1—23; Komaba Tokio;
126. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 533—538.
3.

anzunehmen. Die verschiedenen Angaben über *Argininchlorid* ber darauf, daß es mit und ohne Kristallwasser kristallisieren kan nachdem W. oder A. als Lösungsmittel angewandt wird. *Argininku nitrat* kristallisiert, unabhängig von der Herkunft der Base, mit 3 W. und schm. bei 112 bis 114°. Die gegen Mercurinitrat beobac Verschiedenheit ist wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen.

Martha Anna Whiteley. Über das Oxim des Mesoxamids einige verwandte Verbindungen [1]). — Die Verb., welche bei Einw Nitrosylchlorid auf Malonamid entsteht, ist ein *Oxim*, $(CO.NH_2)_2$ .OH, Smp. 187°, l. in W. mit saurer Rk. *Acetylverb.*, $C_3H_4N_3O_3(C_2$ Smp. 190°. *Ag-Salz*, $C_3H_4N_3O_3Ag$. *Äthylverb.*, $C_3H_4N_3O_3(C$ Oktaëder, Smp. 150 bis 151°. Das Oxim kann auch aus Malon bei Einw. von N_2O_3, sowie aus Dibrommalonamid und Hydroxyl gewonnen werden. Wirkt salpetrige Säure auf das Oxim ein, so r tiert ein *Pseudonitrol*, $(CONH_2)_2C(NO)NO_2$, Smp. 215 bis 220°, W., und als Endprod. Oxalsäure. Durch Behandlung mit HJ wir Oxim zu *Aminomalonamid*, $(CONH_2)_2CH.NH_2$, red. Das *Oxim Brenztraubensäureamids*, $CH_3.C(N.OH).CONH_2$, entsteht durch von NH_3 auf das Oxim des Brenztraubensäureesters, Smp. 176 bis wl. in kaltem, ll. in heißem W. Ähnelt dem Oxim des Mesoxa gibt aber nicht gelbe Alkalisalze und erzeugt mit $FeSO_4$ eine b Färbung. Durch gleichzeitige Einw. von NH_3 und Hydroxylami Brenztraubensäureester gewinnt man nicht das Oxim, sonder *Hydroxamsäure*, $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).OH$, Smp. 143°. Vers Oxime aus Succinamid durch Einw. von Nitrosylchlorid oder salpe Säure zu gewinnen, verliefen resultatlos.

S. Popoff. Über l-Asparagin [2]). — Die Kristalle von *l-Aspa* zeigen zwei Typen. Die beobachteten Formen sind: {001}, {010}, { {011}, {021}, {101}, {1$\bar{1}\bar{1}$} und eine neue Form {102}. Alle Sphe sind linke. Die durch HCOOH, Weinsäure oder W. und HCl erhal Ätzfiguren auf den Prismenflächen und Pinakoiden besitzen sph dische Hemiëdrie.

A. A. Ferro. Über die Kristallform des Tetraacetylhydraz — Das *Tetraacetylhydrazid*, $(CH_3CO)_4N_2$, bildet aus A. rhombisch stalle, $a:b:c = 0{,}7355:1:0{,}5570$.

Analyse des Harns.

Jules Amann. Studium der numerischen Beziehung zwische Dichte und dem Gewicht von festen Stoffen in Lösung von Urin Auf Grund seiner Versuche kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. Berechnung der Menge fester, im Urin gelöster Stoffe als Funktio D. mittels eines Koëffizienten, wie ihn z. B. Haeser vorschlägt, g einer sehr großen Anzahl von Fällen falsche Resultate. Nach Vf sich für einen künstlichen Urin die Formel $S = 6{,}4 + 1{,}02\,P + 0{,}0$

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1040—1046. — [2]) Zeitschr. Krist. 32, 503—5
[3]) Riv. di Mineral. Padua 18, 75—78; Ref. Zeitschr. Krist. 32, 5
[4]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. Chem. 38, 141—146.

r den Wert des Koëffizienten $\alpha = S/P$ gibt: $\alpha = 2,2$
,00105 P_2. Wendet man diese Formeln auch für
n an, so erhält man in der Mehrzahl der Fälle be-
ate. Da die genaue Bestimmung der gesamten, im
e lang und schwierig ist, auch zu beträchtlichen Irr-
an, so wäre es vorzuziehen, für das Gew. von quanti-
sten Stoffen das Gew. von Stoffen einzusetzen, welches
). des Urins berechnet ist. Diese D. kann leicht und
erden, man nimmt dieses berechnete Gew. an, um
von verschiedenen anderen normalen oder anormalen
Etwas Ähnliches ist z. B. schon bei der Wein-, Bier-
n Gebrauch. *Tr.*

Über die Absorption von freiem Sauerstoff durch
[1]). — Aus den Untersuchungen des Vfs. geht her-
chliche *Harn* mehr Sauerstoff absorbiert, als der
n in W. entspricht. Die Harnbestandteile werden
uerstoff oxydiert, und der Harn ist also eine redu-
h er aus arteriellem Blut sezerniert wird. Bei der
Acidität des Harns nicht vermehrt. Die Menge des
Harn entspricht der Löslichkeit des Gases in reinem
gelösten CO_2 wechselt zwischen 28 und 84 ccm im
Ht.

Bemerkungen über die Acidität des Harns [2]). —
rschiedener Säureindicatoren, Methylorange, Lack-
leïn, lassen sich bei der Titration verschiedene
s oder die verschiedenen Säuren des Harns be-
ezüglichen Beobachtungen können diagnostische
Ht.

Zur Aciditätsbestimmung des Urins [3]). — Vf. hat
d vorgeschlagenen Methoden der Acidimetrie des
n die Anwendung der verschiedenen Indicatoren
. zu dem Ergebnis, daß Phenolphtaleïn der einzige
plötzlich und scharf eintretende Rk. gibt. *Ht.*

itz. Kritische Bemerkungen über die Rosinsche
ng der reduzierenden Kraft des Harns usw. [4]).
nsche Methode nachgeprüft und gefunden, daß
rteilung des Oxydationsbestrebens unter physio-
verwerten läßt. *Ht.*

a. Eine Methode zur Bestimmung der reduzie-
s, des Blutes und anderer Körperflüssigkeiten [5]).
e ausgebildet, um die reduzierende Kraft tieri-
es *Harns*, zu bestimmen unter Anwendung von
tionsmittel und Methylenblau als Indicator. Das
st infolge Reduktion seine Farbe. Bei Zusatz
n erst die reduzierenden Stoffe oxydiert, und
Farbe des Methylenblaus wieder auf. *Ht.*

547—552. — [2]) Daselbst, S. 552—553. — [3]) Zeitschr.
49. — [4]) Münch. med. Wochenschr. 47, 425—426;
5. — [5]) Münch. med. Wochenschr. 46, 1456—1457;
8.

J. H. Long. Über die Beziehung des Reduktionsvermögens normalen Harns zu der Menge gewisser vorhandener stickstoffhalt Verbindungen[1]). — Für seine Untersuchungen benutzte Vf. eine von kristallisiertem $CuSO_4$ (8,166 g), NaOH (15 g), Glycerin (25 c und NH_3, D. 0,9 (350 ccm), mit W. zu 1 l aufgefüllt. Eine solche oxydiert auch Kreatinin so gleichmäßig wie Zucker, indem auf 1 Kreatinin 2 Moll. CuO verbraucht werden, weshalb die gewöhnlich genommene Gleichung für die Oxydation der Base zu Oxalsäure Methylguanidin hier nicht zutreffend ist. Auch die Harnsäure glatt unter Verbrauch von $1^1/_2$ O oxydiert. Vf. hat 24 verschie normale *Harne* untersucht. Das totale Reduktionsvermögen entspr durchschnittlich 3,31 g Traubenzucker pro Tag, von denen 1,54 g Rechnung von Kreatinin und Harnsäure zu setzen sind, so daß Maximum 1,77 g Zucker vorhanden sein können. Die mittlere Me des Harnstoffs fand Vf. zu 29,75 g pro Tag, die des Kreatinins zu 1,6 und die der Harnsäure zu 0,799 g. Die tägliche Harnmenge betrug Mittel 1167 ccm. *B*

Eugen Petry. Über die Bestimmung von leicht abspaltba Schwefel durch den Harn[2]). — Durch Fütterungsversuche hat Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob die Menge des leicht abspaltb Schwefels (Schulz[3]) von Menge und Art der Nahrung abhängig Vf. findet, daß diese Menge, welche übrigens bei verschiedenen Tiera sehr wechselt, nicht als Zers.-Prod. der Nahrung, sondern als S wechselprod. anzusehen ist. *B*

R. O. Neumann. Der Einfluß größerer Wassermengen auf Stickstoffausscheidung beim Menschen[4]). — Aus den Versuchen Vfs. ergibt sich als Resultat die Bestätigung der Anschauung, wo die durch plötzliche erhöhte H_2O-Einfuhr bedingte vermehrte N- scheidung als eine vermehrte Auslaugung der Gewebe anzusehen ist.

Meinhard Pfaundler. Über ein Verfahren zur Bestimmung Amidosäurestickstoffs im Harn[5]). — Die Untersuchung erstreckt auf folgende Analysen: 1. Bestimmung des Gesamtstickstoffs; 2. stimmung des durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffs; 3. stimmung des leicht abspaltbaren Stickstoffs aus dem Phosphorwolf säurefiltrat; 4. Bestimmung des schwer abspaltbaren Stickstoffs diesem Filtrat. *B*

Arthur Keller. Organische Phosphorverbindungen im Säugli harn; ihr Ursprung und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel[6]). — den 13 vom Vf. gemachten Versuchen schwankte die Menge des geschiedenen Gesamtphosphors zwischen 0,0618 und 0,8510 g und des organisch gebundenen Phosphors zwischen 0,00218 und 0,01 oder auf 100 Tle. Gesamtphosphor 0,51 bis 9,9 Proz. organischer P phor. Die organischen P-Verbb. scheinen nicht aus der Nahr sondern aus den Körperbestandteilen zu stammen. *B*

H. Imbert und E. Badel. Ausscheidung des Natriumkakody durch den Harn nach Aufnahme auf gastrischem Wege[7]). — Einer

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 309—327. — [2]) Zeitschr. physiol. C **30**, 45—60. — [3]) Daselbst **25**, 16; vgl. JB. f. 1898, S. 2632. — [4]) Hyg. **36**, 248—263; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 558. — [5]) Zeitschr. physiol. C **30**, 75—89. — [6]) Daselbst **29**, 146—184. — [7]) Compt. rend. **130**, 581—

g reines Natriumkakodylat (= 0,093 74 g As) eingenommen, usgeschiedene As-Menge im *Harn* bestimmt wurde. Es ein von Vffn. ausgearbeitetes Verfahren. Im Laufe des wurden 0,0359 g As ausgeschieden, am zweiten Tage . Noch nach 28 Tagen waren Spuren von As im Harn *Ht.*

olles und Ferdinand Winkler. Über die Beziehungen ns zum Bluteisen [1]). — Als Mittelzahl für die tägliche dung im *Harn* bei Erwachsenen fanden Vff. 8 mg und als r 1 l Harn 5,8 mg. Als Eisenkoëffizient wird das Verhältnis Prom. für Blut und Harn gefundenen Zahlen für Eisen i die Fe-Menge in 1 l Harn gleich 1 gesetzt wird. Beim vachsenen beträgt der Koëffizient im Mittel 104,6, sinkt gisch sehr herab, namentlich bei Anaemia gravis. *Ht.*

acher und W. L. Jung. Eine einfache und zuverlässige quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn [2]). — rd mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt, wobei die ıbstanz größtenteils zerstört, das Hg in $HgCl_2$ verwandelt mit Zinnchlorür red. wird. Der abfiltrierte Niederschlag ls mit Kaliumchlorat und HCl behandelt und das $HgCl_2$ wird durch besondere Filtrieramalgamierröhrchen, welche st, worin noch feine Goldkörnchen verteilt sind, filtriert. nsten Spuren von Hg werden hierbei zurückgehalten. *Ht.*

ler. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im n der Methode von Schumacher und Jung vermißt man Nachweis, daß der Glühverlust des Filtrieramalgamier-rklich von Quecksilber und nicht von anderen flüchtigen errührt. Vf. hat die Methode in dieser Hinsicht durch Vorrichtung ergänzt. *Ht.*

Jolles. Eine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn [4]). — Der Grund, macher und Jung nach der Methode des Vfs. keine über-n Resultate erhalten haben, liegt in der Verwendung von it genügend großer Oberfläche. Am besten wird das Gold s galvanisch niedergeschlagenen Überzuges verwendet. *Ht.*

Jolles. Über eine schnelle und exakte Methode zum n Quecksilber im Harn [5]). — Vf. hat die von ihm aus-Iethode zur Bestimmung des Quecksilbers im *Harn* durch von vergoldetem Platinblech statt des gekörnten Goldes, Benutzung von H_2S-W. zum Nachweis des Quecksilbers h) vereinfacht und verbessert. *Ht.*

ich Eschbaum. Über eine neue klinische Methode zur Bestimmung von Quecksilber im Harn und die Ausschei-Metalls bei mit löslichem metallischen Quecksilber be-

---

experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 464—476; Ref. Chem. Centr. [2]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 12—17. — [3]) Daselbst, S. 358—359. perim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 159; Ref. Chem. Centr. **71**, I, tschr. anal. Chem. **39**, 230—237; Wien. Akad. Ber. **109**, II b,

handelten Kranken [1]). — Bei dem vom Vf. ausführlich beschriebe Verfahren wird das im *Harn* befindliche Hg an Cu gebunden, von l terem durch Erhitzen getrennt und mit einem Silberplättchen an gamiert. — Bei luetischen Patienten, die mit 10%igem Ungu Hydrargyr. colloidalis behandelt waren, wurde festgestellt, daß ber 48 Stunden nach der ersten Einreibung Hg im Harn erschien und n 6 Wochen nach beendeter Kur nachgewiesen werden konnte. *H*

P. Farup. Über eine einfache und genaue Methode zur qua tativen Bestimmung von Quecksilber im Harn [2]). — Der *Harn* wird HCl erwärmt, mit Zn-Staub geschüttelt und der auf Asbest abfiltri Niederschlag durch HCl und K-Chlorat gelöst. Das Hg wird mit Zn ausgefällt und auf Goldasbest aufgefangen. *H*

Julius Malkes. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksil im Harn [3]). — Die vom Vf. beschriebene Methode zur Bestimmung Quecksilbers im *Harn* ist von Prof. Stukawenkow ausgearbeitet beruht auf der Tatsache, daß das Quecksilber mit Eiweiß sich sehr le verbindet und beim Kochen als Quecksilberalbuminat sich ausschei Die Methode soll einfach und genau sein. *H*

M. Hoehnel. Der Nachweis des Quecksilbers im Harn [4]). — beschreibt eine Methode, die auch exakte Resultate bei Ggw. von Jodi gibt und bei der das Zerstören der organischen Substanz überflü ist. Dieselbe besteht darin, daß man den auf $^1/_4$ Vol. eingedampften H ohne vorheriges Filtrieren mit einigen Gramm CNK $^1/_2$ Stunde bei bis 70° digeriert und in die nunmehr filtrierte braune Fl. 2 bis 3 dü Cu-Streifen (10 qcm) bringt. Die vor dem Einhängen auf das s fältigste gereinigten Cu-Bleche nimmt man nach 2 Stunden heraus, man erkennt die Ggw. von Hg entweder an der Farbe oder bei geringen Mengen durch die von Ludwig empfohlene mit den Blechen ausgeführte Probe, bei der man das Hg in eine Kapillare su miert und eventuell dieses mit Jod in HgJ_2 umsetzt. Die Meth wurde hauptsächlich an natürlich sezernierten Hg-Harnen erprobt.

E. Salkowski. Über die Bestimmung der Oxalsäure und Vorkommen von Oxalursäure im Harn [5]). — Aus dem zur Hälfte gedampften *Harn* wird nach Zusatz von HCl die Oxalsäure mit ei Gemisch von 9 bis 10 Vol. Ä. und 1 Vol. A. extrahiert. Die gedampfte Lsg. wird mit W. versetzt und die Oxalsäure als Ca-S ausgefällt. In dem von Oxalsäure befreiten Harn läßt sich die Oxal säure ermitteln durch Eindampfen mit Salzsäure und Bestimmung Oxalsäure. Bei längerem Eindampfen des Harns ist die Oxalsäure n mehr mit Ä. ausziehbar, indem sich jedenfalls Oxalursäure bildet.

V. Arnold. Über Nachweis und Vorkommen der Acetessigsä in pathologischem Harn [6]). — Vf. bespricht die Rk. der Acetessigsä mit Diazoacetophenon und p-Diazobenzolsulfosäure. Auf Grund z reicher Untersuchungen gelangte Vf. zu dem Ergebnis, daß eine eig liche Acetonurie nicht besteht, sondern daß diese auf einer Ausscheid

---

[1]) Deutsch. med. Wochenschr. **26**, 52—55; Ref. Chem. Centr. **71**, I, — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 272—277; Ref. Chem. Ce **71**, II, 213. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 816. — [4]) Pharm. Zeitg. **45**, 126 [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **29**, 437—460. — [6]) Centralbl. f. inn. Med. 417—423; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 345.

(Diaceturie) beruht, deren Menge jedoch zu gering
ve Rk. mit $FeCl_3$ zu liefern. *Ht.*

Blumenthal. Zur Methode der Hippursäurebestim-
Vf. beschriebene und für die Fragen der Praxis befür-
hließt sich an das Salkowskische Verfahren an. *Ht.*

ıd C. Neuberg. Über den Nachweis gepaarter
l ihr Vorkommen im normalen Harn [2]). — Es wurden
ger, menthol- und thymolglucuronsäurehaltiger *Harn*
it Bleiessig ausgefällten Säuren wurden mit HCl im
und die freie Glucuronsäure als Bromphenylhydrazin-
tarke Linksdrehung), charakterisiert. Nach dieser
der Nachweis der Glucuronsäure in einwandfreier
doch nur, wenn der Harn erheblichere Mengen ge-
re enthält. Vff. haben auch nachgewiesen, daß diese
Form ein normaler Harnbestandteil, und zwar
nol, zum kleineren Teil an Indoxyl bzw. Skatoxyl
Ht.

Über die Bedeutung der Glucuronsäure für die
im Harn [3]). — Wenn gewisse gepaarte Glucuron-
ıanden sind, reagieren sie mit Phenylhydrazin ganz
ırne, und es können also unter Umständen Ver-
ın. Der Wert der Hydrazinprobe zum Nachweis
wird aber dadurch für den mit den Verhältnissen
nicht wesentlich geschmälert. Durch die Gärungs-
eifel beseitigt werden. *Ht.*

Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs
at die Freund-Töpfersche Methode auf ihre
und gefunden, daß sie gute Resultate liefert, daß
e Zwecke in ihrer Ausführung zu umständlich ist.
e Methode dadurch abgekürzt, daß er im Nieder-
xalat den Stickstoff, statt nach Kjeldahl, einfach
stimmt. *Ht.*

. Über die Harnstoffbestimmung im Harn [5]). —
ıgsmethode von Mörner-Sjöqvist ist infolge der
im Harn ungenau. Mit Rücksicht hierauf hat
abgeändert, daß nur der Harnstoffstickstoff be-
Ht.

inisches Urometer mit direkter Ablesung [6]). —
inderte Anordnung bei dem Urometer von Dan-
e Gas verdrängt ein entsprechendes Vol. der Fl.
g kann direkt abgelesen werden. 0,4 ccm Gas
n. *Ht.*

Ein neues Urometer zur klinischen Bestimmung
bespricht die Nachteile zunächst, die dem Uro-

d. **40**, Heft 3—4; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 447.
hem. **29**, 256—273. — [3]) Berl. klin. Wochenschr.
tr. **71**, I, 284—285. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **39**,
hysiol. Chem. **31**, 381—388. — [6]) Ann. Chim. anal.
m. Centr. **71**, I, 486. — [7]) Schweiz. Wochenschr.
05.

meter von Southall anhaften, und kommt dann auf die Vorzü sprechen, welche das von ihm konstruierte neue Modell besitzt. I eingeteilt in ccm (jeder ccm ist in $^1/_5$ ccm geteilt), die Teilung geh 15 ccm, was 34 bis 35 g Harnstoff entspricht. Ferner ist es mit e festen Fuß versehen, und die zum Abmessen des *Urins* dienende Pi besitzt zwei Marken zu 1 und 2 ccm. Der Gebrauchsmodus bei d App. ist derselbe wie beim Urometer von Southall, der Urin mit BrONa im App. zusammengebracht und aus dem entwickelt nach einer Tabelle unter Berücksichtigung der Temperatur die I stoffmenge berechnet.

André Job. Über ein neues Prinzip des Urometers[1]). — diesem Verfahren wird die Rk. und Bestimmung bei derselben Te ratur in einem 150 ccm fassenden länglichen Kölbchen ausgef dessen seitliches Ansatzrohr mit einem Manometer von geringem D messer verbunden ist. In den Hals des Kölbchens ist eine Pipette geschliffen, die graduiert und oben mit einem Stopfen verschließba In das Kölbchen bringt man ein bestimmtes Vol. (10 ccm) der Br Lsg., der man eine Spur Glucose zusetzt, in die Pipette ein beka Vol. *Harn*, der zweckmäßig vorher verd. war. Das Hg-Nivea Manometer wird vor und nach dem Ausfließenlassen des Urins au Pipette bei Wasserbadtemperatur abgelesen. Die am Manomete obachtete Ablesung gibt, mit einem Koëffizienten multipliziert, das des entwickelten N. Der Koëffizient ist $\frac{V.d}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha t}$, wo d die D. v t die Temperatur, V das frei gewordene Vol. bedeutet.

L. Garnier und L. Michel. Einfluß der Glucose auf die Be mung des Harnstoffs mit Hypobromit[2]). — Die Versuche der lehrten, daß Zusatz von Glucose zu einer Lsg. von Harnstoff oder eher schädlich als vorteilhaft ist, wenn man den Harnstoff m BrONa bestimmen will. BrONa gibt mit Glucose eine starke W entw., und dem aufgefangenen N ist CO_2 beigemischt, wenn man in Ggw. eines großen Überschusses von Alkali arbeitet. Weiterhi hellt aus dem Versuchsmaterial, daß es bis jetzt keinen Weg gib durch BrONa allen Harnstoff-N frei zu machen. Es lassen sich j für die Praxis genügend genaue Resultate erzielen, wenn man Kontrollversuch mit reiner Harnstofflsg. (3 Proz.) ausführt. Hat 2 ccm Harn verwendet und entspricht V' dem Vol. des hieraus wickelten N, das Vol. V dem N aus reiner Harnstofflsg., so findet die in 1 l Harn enthaltene Harnstoffmenge nach der Formel:

$$p = 0{,}06 \times \frac{V'}{V} \times \frac{1000}{2} = 30 \cdot \frac{V'}{V}.$$

Die als Vergleichsfl. angewandte Harnstofflsg. hält sich im Du mindestens 8 Tage und kann durch Neßlers Reagens rasch au Verwendbarkeit geprüft werden.

E. Senft. Einige seltenere Formen der Harnsäure[3]). — I Abbildungen veranschaulicht Vf. einige seltenere Formen von Harns

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 417—420. — [2]) Daselbst, S. 53—6 [3]) Pharm. Post 33, 273—274.

e Harnsedimente aus dem *Harn* von gesunden und auch von
sonen stammten. *Tr.*

Jolles. Über die Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlor-
- Vf. weist nach, daß der durch Chlorbaryum in neutralen
ehende Niederschlag nur einen Bruchteil der vorhandenen
nthält, dafür aber andere stickstoffhaltige Körper aus-
rden. Die Anwendung des Chlorbaryums zur Bestimmung
e (nach Geelmuyden) ist also absolut unzulässig. *Ht.*

cq. Bestimmung der Harnsäure [2]). — Zur Bestimmung
e im *Harn* gibt Vf. zu 250 ccm des letzteren NaOH im
kantiert nach dem Absetzen des Niederschlages die klare
nit Asbestpulver, filtriert und sammelt 200 ccm des klaren
n gibt er 20 ccm einer Zn-Lsg. [30 ccm $ZnSO_4$ (1 : 3),
und 40 ccm gesättigte Sodalsg.] zu dem Filtrat und filtriert
Der gesammelte und gewaschene Niederschlag wird nach
n einer Porzellanschale mit 2 bis 3 ccm einer mit reiner
ttigten HCl versetzt und die nach dem Abkühlen ab-
nsäure gesammelt, getrocknet und gewogen. *Tr.*

les. Über eine einfache und zuverlässige Methode zur
stimmung der Harnsäure, sowie der Purinbasen (Alloxur-
[3]). — Vf. bespricht die chemische Konstitution der
rläutert das Vorkommen dieser Stoffe im Harn. Harn-
Hypoxanthin, Adenin sind Spaltungsprodd. des Organis-
rten Derivate stammen ausschließlich aus der Nahrung.
erden solche methylierte Stoffe teilweise entmethyliert.
der Purinbasen aus dem Harn verwendet man die
oppelsalze. Dieser Niederschlag wird mit schwefelsaurer
ydiert, das Oxydationsgemisch neutralisiert und im
Zufügen von Bromlauge der N gemessen. Wenn man
igsaurem Ammon fällt und dann analog verfährt, so
ge der Purinbasen aus der Differenz leicht ermitteln.
n Harnsäure-N zum Purinbasen-N bewegt sich auch
in weiten Grenzen. *Tr.*

Über eine neue zuverlässige Methode zur Bestim-
re im Harn [4]). — Die vom Vf. angegebene Methode
n des Hopkins-Folinschen Verfahrens und gründet
e Oxydation der Harnsäure durch Permanganat in
ausschließlich Harnstoff und CO_2 entstehen. Die
r Gleichung: $C_5H_4N_4O_3 + 3O + 2H_2O = 2CO(NH_2)_2$
nstoff wird mit Bromlauge nach Hüfner bestimmt,
es Knopsches Azotometer dient. *Ht.*

Über die Zusammensetzung von Nierensteinen [5]). —
erativ entfernte *Nierensteine und Uretersteine*, die
ungeschichtet waren, qualitativ untersucht. Einen
Bestandteil neben Spuren von Verunreinigungen

Chem. 39, 355—357. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 12,
. Post 33, 331—332. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 29,
. Ber. 109, IIb, 204—236. — [5]) Ber. deutsch. pharm.

enthielten nur 6 Steine, und zwar 2 *Phosphat*, 1 *Harnsäure*, 1 *Xan*
und 2 *Cystin*. Entgegen der Ansicht Kukulas konnte Vf. konstatie
daß auch Steine, die wesentlich aus Harnsäure, Uraten, Xanthin
stehen, also nur in saurem *Harn* entstanden sind, $CaCO_3$ enthalten.

N. Schoorl. Über die quantitative Bestimmung von Zucker
Harn [1]). — Vf. hat das Lehmannsche Verfahren zur quantitat
Zuckerbestimmung im *Harn* modifiziert. Bei der Bestimmung d
Polarisation ist zu beachten, daß man zum Klären nicht basis
sondern neutrales Bleiacetat nehmen muß. *E*

J. Eury. Fehlerquelle beim Nachweis des Zuckers im Harn mi
Fehlingscher Lösung [2]). — Vf. hat nicht selten Harne angetro
welche, obgleich sie reichlich Zucker enthalten, doch keinen roten Nie
schlag mit Fehlingscher Lsg. geben. Die Ursache dieser Erschein
liegt in der Anwesenheit von Kreatininbasen. Diese finden sich in
braunen Niederschlage, welcher beim Erkalten der Lsg. entsteht. Ex
mentell wurde nachgewiesen, daß die Kreatininbasen bei Ggw.
Glucose sich mit dem durch Reduktion entstandenen Kupferoxydul
binden. Die l. Verb. oxydiert sich an der Luft unter Bildung e
braunen Niederschlages (entweder CuO oder eine Verb. von CuO
Kreatinin). *H*

Margulies. Über die Neumannsche Modifikation der Fisch
schen Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn [3])
Vf. hat die Empfindlichkeit der Neumannschen Probe geprüft.
gelingt, 0,05 Proz. Zucker durch dieselbe sicher aufzufinden.
mehreren Fällen reichte sie bis zu 0,02 Proz. herab. Infolge
Empfindlichkeit kann die Probe zum Nachweis von Glucosurien geri
Grades Verwendung finden. *E*

Theodor Lohnstein. Über die Dauer der Hefegärung in zuc
haltigen Urinen [4]). — Bei Anwendung des Lohnsteinschen Präzisi
gärungssaccharometers erreicht die Gärung bereits nach 3 bis 4 Stu
bei 35° ihr Ende. *H*

Franz Musset. Zum Nachweis des Zuckers im Harn [5]). —
berichtet über einen besonderen Fall einer Zuckerprobe im Harn,
in bekannter Weise ausgeführt, eine Ausscheidung eines lehmfarb
sich nicht absetzenden Niederschlages zeigte. Da Harn von demse
Patienten einen Tag später diese Erscheinung nicht mehr zeigte, so
mutet Vf. einen abnormen Harnbestandteil. Als der Harn, um
haltbar zu machen, mit 3 Proz. C_6H_5OH versetzt worden war,
obige Ausscheidung vollständig aus. *T*

Dufau. Über einheitliche Methoden zum Nachweis und zur
stimmung des Zuckers im Harn [6]). — In einem Vortrage behandel
zunächst die Vorarbeiten bei der Zuckerprüfung im Harn, die eine
seitigung der fremden, die Rk. beeinflussenden Prodd. bezwecken.
dann werden folgende Methoden, die zum Nachweis und zur Bestimn

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**, 359—366; Ref. Chem. Centr. **71**, I,
— [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 41—44. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. **37**, 881—
Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1188. — [4]) Münch. med. Wochenschr. **47**, 1385;
Chem. Centr. **71**, II, 1286. — [5]) Pharm. Centr.-H. **41**, 599—600. — [6]) Ph
Post **33**, 501—503, 513, 525—528, 541—542, 564, 576—579.

s im Harn dienen, besprochen. 1. Oxydationsmethoden, den zur Oxydation des Zuckers auf Kosten von minerali- organischen Substanzen, 2. optische Methode, 3. Gärung, , welche nur den Nachweis auf Grund von Farbenrkk. und gewisser, in W. unl. oder schwer l. Glucosederivate in sich *Tr.*

rich Eschbaum. Über den Nachweis von kleinen Mengen Harn [1]). — Um sehr geringe Mengen Zucker im Harn nach- dient sich Vf. der Osazonprobe. Zu diesem Zwecke bringt zsaures Phenylhydrazin und CH_3COONa in einem Reagenz- m zu prüfenden Harn zusammen, schüttelt das verschlossene ıg. der Reagenzien erfolgt, und bringt dann das lose ver- las in ein sd. Wasserbad, dessen Flamme hierauf entfernt Ganze bleibt über Nacht stehen, und erfolgt dann die che Prüfung der ausgeschiedenen Kristalle. Diese Rk. ge- 0,01 Proz. Zucker nachzuweisen, doch gehört eine gewisse dazu. In der Hand des Ungeübten ist die Gärungsprobe die lässige Probe, doch läßt sie bei kleinen Zuckermengen im n zur Prüfung entnimmt man beim Patienten am besten Iittagessen. *Tr.*

rober. Quantitative Zuckerbestimmung mit dem Eintauch- er [2]). — Vf. verwendet das Zeisssche Refraktometer, das s. und alkoh. Lsgg. von niederem Brechungskoëffizienten und bei einfacher Handhabung gute Resultate liefert. Er as Prinzip dieses App. ausführlich und empfiehlt ihn zur *Zuckerbestimmung*, speziell im diabetischen *Harn.* Als dem 1 Proz. Zucker entspricht, ergab sich die Zahl 2,9. Bei nmungen hat man also so zu verfahren, daß man die er- sungsdifferenz durch 2,9 dividiert, um den Prozentgehalt . Eine beigefügte Tabelle gestattet ein sofortiges Ablesen und Prom.-Gehalts. — Ferner ist das Refraktometer für und Kontrolle von Normallsgg. und für die Bestimmung ehalts von Fll. herangezogen. Den verschiedenen Eiweiß- d verschiedene Brechungskoëffizienten eigen, und es schien lich, bei der Trennbarkeit der einzelnen Eiweißkörper durch rtige Aussalzung den Gehalt der Fll. an den einzelnen rn aus den Brechungskoëffizienten zu berechnen. Genaue en auf diesem Wege sind jedoch noch nicht möglich ge- die Brechungskoëffizienten nicht weit genug voneinander la 1 Proz. Eiweiß im Mittel nur einer Refraktometerdifferenz teilen entspricht. Immerhin soll diese Methode die Esbach- ärfe übertreffen und bequemer ausführbar sein. Man säuert nen der zu untersuchenden Fl. mit der gleichen Menge sehr ure wenig an, fällt in der einen das Eiweiß durch Aufkochen, e und vergleicht sie refraktometrisch. Dann dividiert man z beider Bestimmungen durch 0,3, um die Promm. Eiweiß *Bsch.*

---

n. Zeitg. 45, 288—289. — [2]) Centralbl. f. inn. Med. 21, 201—207; Centr. 71, I, 626.

J. Troeger und W. Meine. Zur quantitativen Bestimmung Zuckers in diabetischem Harn [1]). — Vff. haben ein Verfahren a gearbeitet, welches es ermöglicht, bei anormalem, diabetischem *H* den Zuckergehalt desselben auch dann zu bestimmen, wenn solch dia tischer Harn nach dem Kochen mit Fehlingscher Lsg. das Cu_2O sehr fein verteiltem Zustande in der Lsg. enthält. Sie verwende dabei eine modifizierte Fehlingsche Lsg., welche an Stelle der v geschriebenen 173 g Seignettesalz 100 g Glycerin im Liter enthält. quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn werden 60 ccm glycerinhaltigen Cu-Lsg. in einer Porzellanschale mit 5 bis 20 ccm zu untersuchenden Harns (je nach dem Zuckergehalt) 15 Minuten hitzt, der heiße Schaleninhalt in einen Maßkolben von 100 ccm Inh gespült und bis zu der Marke aufgefüllt, welche für eine Tempera von 45° eingestellt ist. Der warme Kolbeninhalt, welcher das Cu_2O sehr fein verteilter Form suspendiert enthält, wird dann mit Talc kräftig durchgeschüttelt und darauf, um ein schnelles Filtrieren zu möglichen, gleichzeitig durch zwei dichte Filter filtriert. Ein Teil erkalteten Filtrats wird abgemessen, der Cu-Gehalt in demselben stimmt und danach auf die Gesamtmenge, 100 ccm, umgerechnet. Zi man nun diesen Cu-Gehalt von der in den angewandten 60 ccm e halten gewesenen Cu-Menge ab, so erhält man diejenige Cu-Men welche von dem Harnzucker red. ist. Mit Hilfe der Allihnsch Tabellen läßt sich die in dem abgemessenen Vol. Harn enthaltene Zuck menge und somit der Prozentgehalt des Harns an Zucker leicht fe stellen. *Wi*

W. Ruschhaupt. Über Acetonglycosurie [2]). — Durch Acet vergiftung läßt sich künstliche Glycosurie erzeugen. Diese t namentlich beim Einatmen von Acetondämpfen, aber auch bei wied holter Einführung subcutan, intravenös, per os ein. Der hierbei a geschiedene Zucker ist jedenfalls aus den Kohlehydratvorräten Körpers entstanden, da bei Hungertieren die Glycosurie nur in gering Grade eintritt. *Ht*

Yvon. Glycosimeter [3]). — Zur optischen Bestimmung des Ha zuckers wurde ein Halbschattenapp. so abgeändert, daß er nicht für monochromatisches, sondern für Licht jeder beliebigen Qu brauchbar ist. *B*

G. Edlefsen. Zum Nachweis des Phenetidins im Harn [4]). — befürwortet eine Modifikation der Müllerschen Methode zum Nachw des Phenetidins im *Harn* durch Überführung in die Diazoverb. u Behandlung letzterer mit α-Naphtol in alkalischer Lsg. Das Pheneti kann nämlich unter Umständen als Ätherschwefelsäure vorkomm weshalb eine Spaltung durch vorheriges Kochen mit HCl nötig ist.

Brieger. Zur Kenntnis des Wesens der Ehrlichschen Dia reaktion [5]). — Vf. versuchte die der Diazork. zugrunde liegende Su stanz, welche im *Harn* von Phthisikern und Typhuskranken vorkom

---

[1]) Arch. Pharm. **238**, 305—309. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharma **44**, 127—141; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 1036. — [3]) Ann. Chim. anal. appl 243—244; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 444. — [4]) Centralbl. f. inn. Med. **21**, 2- Ref. Chem. Centr. **71**, I, 573. — [5]) Med. Woche 1900, S. 6; Ref. Chem. Ce **71**, I, 373.

us dem Niederschlag mit Bleiacetat erhielt Vf. eine leicht uer reagierende Masse, welche in ausgezeichnetem Grade ibt. Die völlige Reindarst. des Körpers ist noch nicht *Ht.*

. Oxydation von Urin. Die Phenole und Indican [1]). — normalen *Urin* mit $^1/_{20}$ seines Gew. HNO_3, so bleibt e, in der ersten nicht gekühlten Vorlage befindliche Fl. thält Benzoësäure. Die weiteren, sorgfältig gekühlten lten eine sehr leicht flüchtige Substanz, die von Ä. leicht wird und viel Ähnlichkeit mit Mononitrophenol besitzt. rückstande ist eine braunschwarze, in W. unl., in Alkali thalten, die aus der letztgenannten Lsg. durch Säuren werden kann. Behandelt man den kohlehaltigen Rück-, so geht eine rotviolette Substanz in Lsg., die in P.Ä. Chlf.-Lsg. in gefärbten prismatischen Kristallen erhalten hier ein Oxydationsprod. des *Indicans* vorliegen. *Tr.*

rnack. Über Indicanurie infolge von Oxalsäurewirkung [2]). Gemeinschaft mit Else von der Leyen gemachten Versich folgende Schlüsse ziehen: Indicanurie wird sowohl ng mit verd. H_2SO_4, als auch durch Einführung von os erzeugt, aber es bedarf im ersteren Falle größerer Indicanurie ist weniger anhaltend. Am zweckmäßigsten äure in Form ihres neutralen Na-Salzes subcutan bei- zwar genügen relativ sehr kleine Dosen. Die durch igte Indicanurie erscheint nicht auf einer Darm-, sondern vechselwirkung zu beruhen. *Ht.*

Nachweis von Indican in pathologischem Harn [3]). — n Nachweis des Indicans im *Harn* Ammoniumpersulfat Letzeres zeigt durch Blaufärbung das Vorhandensein . *Ht.*

na. Über die bei der Behandlung des Harnindicans mit säure auftretenden rotbraunen Farbstoffe [4]). — Der rote bstoff, welche bei der Oxydation des *Harns* mittels Ferrion, stimmen in allen Hinsichten mit Indigo überein und ionsprodd. des Indoxyls zu betrachten. *Ht.*

ronose und Melaninharn [5]). — Vf. beschreibt einen Fall bei welcher der hellgelbe oder bernsteinfarbene Harn 025) frei von Eiweiß und Zucker war und beim Stehen, Cl_3 sich tiefschwarz färbte. Reduktionsmittel entfärben dation gebildeten Farbstoff wieder. *Tr.*

. Über einige interessante Harne [6]). — Vf. teilt Unter- Cystinurie, Indicanurie und Diaceturie mit. *Ht.*

iabko. Über das „Ureïn" des Dr. Moor und seine Wirkungen [7]). — Vf. weist nach, daß die von Dr. Moor vom 6. September d. J. in der Akademie als „*Ureïn*"

. Chim. [6] 11, 59—61. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, Chemikerzeit. 24, 690. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, Pharm. Centr.-H. 40, 761. — [6]) Korrespondenzbl. d. allg. -Ver. 1900, Nr. 212; Ref. Chem. Centr. 71, II, 919. — cad. Bull. [5] 13, 488—508.

beschriebene Substanz, welche er aus dem *Harn* erhielt, keine besti
chemische Verb. in reinem Zustande darstellt, sondern ein Gemisch
schiedener Bestandteile des Harns (Harnstoff, Kreatinin, Pigmente
mit einer bedeutenden Menge Wasser und mit einer größeren od
ringeren Beimischung von den noch wenig untersuchten Stoffen
man gewöhnlich mit dem Namen extraktive Substanzen bezeichne
Die Zus. des Ureïns könnte man am besten als verdichteten W
Alkoholextrakt des Harns bezeichnen. Vf. wiederholte die Dars
„Ureïns", fand aber, daß der Harn viel weniger davon enthäl
Dr. Moor angibt, nicht mehr als 20 bis 30 ccm auf die gesamte
quantität während 24 Stunden, während Dr. Moor 50 bis 60 c
Tausend erhalten hat. Die Eigenschaften des „Ureïns" stimmen m
Angaben des Dr. Moor überein. Es red. energisch $KMnO_4$. Von Ha
kann es nicht frei erhalten werden. Weiter beschreibt Vf. seine Ver
welche die Giftigkeit des Ureïns zu beweisen zum Zweck hatten.

Th. Roman und G. Delluc. Über den Nachweis von Urobi
Harn [1]). — Vff. geben zu 100 ccm *Harn*, der sich in einem Sc
trichter befindet, 8 bis 10 Tropfen HCl, sowie 20 ccm Chlf.
schütteln vorsichtig, daß keine Emulsion eintritt. Nach dem Abs
lassen fügt man zu 2 ccm der Chlf.-Lsg. 2 Vol. der Zinklsg. [1 g Zn(CH_3
in 1000 ccm 95%igem A.], indem man hierbei ein Vermischen d
zu vermeiden sucht. Beobachtet man jetzt die Fl. auf einem du
Untergrund, so beobachtet man einen grünen Ring, beim Schütteln
breitet sich die Fluorescenz durch die ganze Fl. Gewisse Alkoho
Handels geben mit Urobilin diese grüne Fluorescenz ohne Zn-Sa
absolutem A. unterbleibt sie jedoch. Die mit solchen Alkoholen
tretende grüne Fluorescenz rührt von einem geringen Zn-Geha
selben her.

J. H. Long. Über gewisse Besonderheiten im Harn von
tariern [2]). — Es wurden 24 Analysen von *Harnen* vegetarisch le
Menschen gemacht. Die Resultate sind tabellarisch zusammeng
Das Reduktionsvermögen erscheint höher als bei normalem Harn
indessen auf größerer Konz. des Harns bei Vegetariern beruht (8
pro Tag). Die Ausscheidung von Kreatinin ist niedriger (0,909
Liter). Dasselbe muß durch Umsetzung von anderen Proteïden ents
sein, da die Nahrung frei von Kreatin und Kreatinin war. Die Har
menge betrug im Mittel 32,8, die Harnsäuremenge 0,767 g im Lite

G. Pierallini. Kommen dem menschlichen Pankreas (post m
und dem Harn zuckerzerstörende Eigenschaften zu? [3]). — Die an Se
material vorgenommenen Untersuchungen lassen keine bestimmt
scheidung über eine glycolytische Funktion des Pankreas zu. Im
von Gesunden und Kranken, darunter Diabetikern, fand sich
Glycolyse. Das Vorkommen eines glycolytischen Ferments im H
bisher nicht erwiesen.

Adolf Jolles. Über den Nachweis von Albumin im Harn
Ein sehr empfindliches Reagens auf Albumin im *Harn* ist ein G

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 49—50. — [2]) Amer. Chem. Soc.
592—595. — [3]) Zeitschr. klin. Med. 39, 26—31; Ref. Chem. Centr. 71,
— [4]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 146—147.

(10 g), Bernsteinsäure (20 g), NaCl (20 g) und W. (500 g). ft die Ferrocyankaliumprobe an Schärfe, und mit demselben auch Mucin und Nucleoalbumin von Albuminspuren sicher en. *Ht.*

cq. Normales Harneiweiß [1]). — Da alle Fll. aus dem tierinismus Eiweiß enthalten, so war es auffallend, daß Harn Ausnahme machen soll. Durch verschiedene Experimente en Beweis zu erbringen, daß auch im normalen *Harn* Eiweiß st. *Tr.*

Amann. Klinische Untersuchung und Bestimmung von Harn [2]). — Vf. bespricht zunächst die verschiedenen Mängel, von Medizinern meist angewandte Verfahren zur Bestimmung inoiden nach Essbach besitzt, und empfiehlt schließlich Reagens (10 g $HgCl_2$, 20 g Bernsteinsäure, 10 g NaCl, 50 g 50 g A. und 500 ccm H_2O), welches sich als sehr empfindlich at, nur Albuminoide fällt und einen rasch und vollständig nden Niederschlag erzeugt. *Tr.*

Uracil- und Puringruppe.

s Tafel und Arthur Weinschenk. Elektrolytische des Methyluracils [3]). — Die elektrolytische Reduktion des *ls* in schwefelsaurer Lsg. vollzieht sich leicht und werden er Aufnahme von 6 At. H Methyltrimethylenharnstoff und da-Diaminobutan gebildet. *Methyltrimethylenharnstoff*, $C_5H_{10}ON_2$, is 202°, sublimierbar, ll. in kaltem W. *Pikrat*, in heißem l., wird durch konz. HCl in CO_2 und *1,3-Diaminobutan*, $H_3).CH_2.CH_2.NH_2$, gespalten, welches auch direkt bei der ntsteht. Sdp.$_{738}$ 140,5 bis 141,5°, raucht an der Luft. *Hydro-* $H_{12}N_2.2HCl$, Smp. 170 bis 172°, sll. in W., schwer l. in A. ße, goldgelbe Prismen, l. in 65 Tln. sd. W. *Ht.*

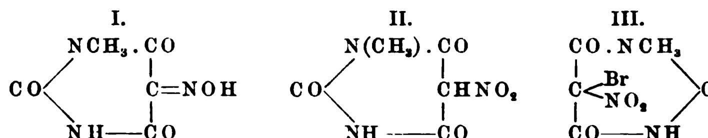
s Tafel und Arthur Weinschenk. Elektrolytische von Barbitursäure [4]). — *Barbitursäure* liefert bei der elektroduktion Hydrouracil und Trimethylenharnstoff. *Hydrouracil*, Smp. 274°, Platten, l. in 5 Tln. sd. W. Besitzt nicht basische aure Eigenschaften. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. *ylenharnstoff*, $C_4H_8ON_2$, Smp. 260°, stimmt in seinen Eigen- dem von E. Fischer und Koch [5]) beschriebenen überein. *Ht.*

f Andreasch. Über Methylviolursäure und Methyldilitur-*Methylviolursäure* oder *Methylisonitrosomalonylharnstoff*, C_5H_5 O (I), bereitete Vf. aus Methylalloxan und $NH_2OH.HCl$, e Komponenten in konz. Lsg. auf dem Wasserbade erwärmte. lloxan wurde nach verschiedenen Methoden bereitet: 1. Aus mit $KClO_3$ und HCl, wobei Methylalloxan und Methylharnt; 2. durch Einw. von HNO_3 auf Dimethylalloxanthin; 3. aus

---

harm. Chim. [6] 11, 478—482. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 35—269. — [3]) Ber. 33, 3378—3383. — [4]) Daselbst, S. 3383—3387. 1886, S. 696. — [6]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 166—185.

3-Methylharnsäure (technisches Prod.) durch Einw. von $KClO_3$ HCl. Die aus W. umkristallisierte Methylviolursäure bildet feine, lichweiße, zu Krusten oder Warzen vereinigte Nadeln, die in A. Aceton l. sind. Wäss. Lsgg. zeigen schwach violette Färbung Färbung ist in der Wärme intensiver. *Salze.* Dieselben sind in tief veilchenblau gefärbt, in fester Form violett oder prächtig rot. Erhitzen zers. sie sich unter Entw. purpurroter Dämpfe. *K-* $C_5H_4KN_3O_4$, pfirsichblütrote Nädelchen. *Na-Salz*, C_5H_4Na $+ 1^1/_2 H_2O$, rotbraune Kristalldrusen. *NH_4-Salz*, $C_5H_4(NH_4)$ rotviolette Krusten. *Ca-Salz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ca$, braunviolettes P *Ba-Salz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba$, prächtig karmoisinrote, kleine Prismen. *Pb* $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb + 3 H_2O$, pfirsichblütrote Nadeln. *Cd-Salz*, $(C_5H_4N_3O$ $+ 6 H_2O$, prächtige, scharlachrote Kristalle. *Cu-Salz*, $(C_5H_4N_3O$ $+ 3 H_2O$, schmutziggrüne, kristallinische Krusten. *Zn*-Salz, $(C_5H_4N_3O$ $+ H_2O$, hellcarminrote Kristallkörner. Oxydiert man Methylviolur mit konz. HNO_3, so erhält man *Methyldilitursäure* oder *Methyl malonylharnstoff*, $C_5H_5N_3O_5 + 1^1/_2 H_2O$ (II), feine, weiße Nädelchen W.); die wäss. Lsg. ist intensiv gelb gefärbt.



Die Salze leiten sich von der isomeren Isonitrosäure ab. *K-Salz*, C_5H_4K schwerer, weißer Niederschlag. *Na-Salz*, $C_5H_4NaN_3O_5 + H_2O$, weiße Nädelchen. *NH_4-Salz*, $C_5H_4(NH_4)N_3O_5$, feine, stark glän Nädelchen. *Ba-Salz*, $(C_5H_4N_3O_5)_2Ba + H_2O$, gelblichweiße Blätt *Sr-Salz*, $(C_5H_4N_3O_5)_2Sr + 3 H_2O$, weiße Nadeln. *Pb-Salz*, $C_5H_4N_3O_5$ $+ 2^1/_2 H_2O$ (?), weißer Niederschlag. *Cd-Salz*, $(C_5H_4N_3O_5)_2Cd + 2$ kugelförmige, aus feinen Nadeln bestehende Drusen. Basen gege ist die Methyldilitursäure sehr beständig. Einw. von Br-W. a wäss. Lsg. der Methyldilitursäure führt zur *Methylbromdilitur* $C_5H_4BrN_3O_5$ (III), schweres, weißes Kristallpulver, das aus W. ohne Zers. umkristallisiert werden kann. Smp. 138 bis 139° Gasentw. *Methylchlordilitursäure*, $C_5H_4ClN_3O_5$, Tafeln bzw. ein in N erstarrender Firnis, Smp. 121°.

H. Steudel und A. Kossel. Über das Thymin[1]). — *Th* $C_5H_6N_2O_2$, wird durch Kochen mit $POCl_3$ chloriert, ebenso wie Ga und Colman Methyluracil chloriert haben. Das bei dieser Chlori entstehende *Dichlorthymin*, $C_5H_4N_2Cl_2$, rechteckige Täfelchen a Smp. 25 bis 26°, ist nicht identisch, aber isomer mit dem 4-Methy dichlorpyrimidin, Smp. 46 bis 47°, von Gabriel und Colman. *I*

Walter Jones. Über die Darstellung des Thymins[2]). — Vf. und findet eine einfachere Darstellungsmethode für das *Thymi* welcher die Reindarst. der Nucleïnsäure umgangen wird. Je Heringstestikel werden mit 20%iger H_2SO_4 2 Stdn. auf 150° er hierbei wird Adenin zerstört, Thymin aber nicht. Das Prod. wir

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 303—304. — [2]) Daselbst, S. 461—4

Vol. W. versetzt, filtriert und mit fein pulverisiertem Baryt
h alkalischen Rk. auf Lackmus versetzt. Man filtriert, kocht
it W. aus und bringt die Fl. durch Einengen oder Ver-
n Vol., bei welchem 500 ccm 100 g trockener Testikel ent-
aliquoter Teil dieser Fl. wird mit HNO_3 angesäuert und
/₀iger Silbernitratlsg. aus einer Bürette versetzt, bis ein
'l. in überschüssigem Ätzbaryt keinen weißen, sondern
Niederschlag hervorbringt. Nun wird die ganze Menge
angesäuert, mit der ermittelten Menge $AgNO_3$ versetzt
Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat mit Ätzbaryt bis
kalischen Rk. versetzt, liefert *Thyminsilber*, welches ab-
hen und mit H_2S zerlegt wird. *Fro.*

el. Über die Konstitution des Thymins [1]. — Thymin
nz. KOH eingetragen und so in *Thyminkalium*, $C_5H_5N_2O_2K$
delt, welches bei 120° 1 Mol. W. verliert und mit Jod-
in *Dimethylthymin*, $C_5H_4(CH_3)_2N_2O_2$, Nädelchen aus Ä.
53°, übergeht. Dieser Stoff ist nicht identisch, aber
Trimethyluracil, Smp. 109°, von Behrend. Durch
hymins und darauf folgende Reduktion erhält Vf. einen
Weidelsche Rk. mit Chlorwasser gibt. Dieselbe Rk.
oli auf Hefenucleïnsäure dargestellte Körper $C_4H_4N_2O_2$.
ese beiden Verbb. die Existenz eines Pyrimidinkerns
Fro.

J. und W. Hagen. Kritische Untersuchungen über
Harnsäure und Purinbasen im Blut und in tierischen
Purinbasen werden in den Organextrakten als Silber-
efällt und in dem Niederschlag der Stickstoff bestimmt.
tändig in den Niederschlag gehen oder ob nicht fremde
tgefällt werden, läßt sich entscheiden, wenn man den
die eine Hälfte direkt, die andere nach Zusatz einer
Purinbase verarbeitet und sieht, ob die in der zweiten
Ienge von Purin-N dem Zuwachs entspricht. Syste-
Richtung ausgeführte Untersuchungen der Vff. er-
en experimentellen Einzelheiten, daß wir eine für alle
de der Basenbestimmung nicht besitzen. Fällung in
sg. liefert je nach dem Gehalt der Basen und Albu-
keine oder eine nur unvollkommene Fällung. Die
umosen durch Sättigen mit Ammonsulfat liefert bei
. gute Resultate, während bei Organextrakten in-
nderer fällungshindernder Substanzen die Methode
r ist die Bleiacetatmethode. — Für die Harnsäure
e, daß die Fällung derselben als Silbermagnesiasalz
eringer Menge nicht verhindert wird. Für den Nach-
ie Extraktion mit $^1/_2$%iger H_2SO_4 geeignet; 90 bis
en Harnsäure können wiedergefunden werden. *P. R.*

Beiträge zur Kenntnis der Purinbasen [3]. — Vf.
tellung der unten referierten Untersuchungen. Die

ol. Chem. 30, 539—541. — [2] Daselbst, S. 350—383. —
, 61—75.

angewandte Methode wird ausführlicher besprochen und sind di sultate durch analytische Daten vervollständigt.

Adolf Jolles. Über eine quantitative Reaktion bei den U und Purinderivaten [1]). — Vf. hat früher nachgewiesen, daß bei geli Einw. von verd. H_2SO_4 uud $KMnO_4$ auf *Harnsäure* bei Einhaltu wisser Bedingungen nur Harnstoff und kein NH_3 entsteht. Es w jetzt andere Ureïde der gleichen Behandlung ausgesetzt. Die suche ergaben, daß nach dem vom Vf. beschriebenen Verfahre Stickstoff des *Alloxans*, *Alloxanthins*, *Allantoins*, der *Harnsäure* u *Xanthins* quantitativ in Harnstoff übergeführt wird. Beim *Hypoxa* *Adenin* und *Guanin* wurden von den 5 N-Atomen 4 als Harnst funden, während das 5. in Form von Glycocoll erscheint. Der Ha wurde als oxalsaures Salz ausgefällt.

Adolf Jolles. Über eine quantitative Reaktion bei den U und Purinderivaten [2]). — In Verfolgung der Oxydationsversuch Purinbasen hat Vf. die bei der Oxydation von methylierten *Caffeïn*, *Hydroxycaffeïn*, *Theophyllin* und *Heteroxanthin* entsteh Prodd. untersucht. Das gebildete Methylamin wurde durch Fällu Phosphorwolframsäure isoliert. Es zeigte sich, daß von den in den suchten Purinbasen enthaltenen 4 N-Atomen ebensoviele im Pho wolframsäureniederschlag wiedergefunden werden, als Methylgrupp Mol. vorhanden sind. Der übrige Teil des N tritt entweder als Ha oder als NH_3 auf, letzteres bei den Dimethyl- und Monomethylver wechselnden Mengen, je nach der Säurekonz.

Berthelot. Untersuchungen über die Harnsäurereihe [3]). – hat die Verbrennungswärme folgender Purinkörper bestimmt: *7-M purin*, *6-Oxypurin* oder *Hypoxanthin*, *8-Oxypurin* und *7-Methy xanthin*. Aus den erhaltenen Zahlen wurden die Bildungswärme konstantem Druck und konstanter Temperatur berechnet. Die B des Purins aus seinen Elementen ist eine stark endothermische Rk den Unterschieden der Verbrennungswärmen der homologen Puri rechnet sich die Bildungswärme des Purins selbst zu — 34,2 cal., wä aus den Oxydationsvorgängen sich der Wert — 44 cal. ergibt. Der wert ist also — 39 cal.

Wilhelm Traube. Der synthetische Aufbau der Harnsäur Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeïns aus der Cya säure [4]). — Wie aus einer weiter unten referierten Mitteilung ersi ist, läßt sich der Cyanacetylharnstoff durch NaOH, Nitrosierung u duktion in *4,5-Diamino-2,6-pyrimidin* umwandeln. Das Formyld dieser Verb. ist beständig, läßt sich aber unter Vermittelung sein Verb., welche schön kristallisiert, durch Erhitzen auf 220° in X überführen. Die Methode ist jedoch zur Gewinnung der Base in gr Menge nicht zu empfehlen, sondern ist der Umweg über Guanin ziehen. Behandelt man das 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin mit kohlensäureester (statt Ameisensäure), so wird zunächst ein *U* $C_7H_{10}N_4O_4$, gebildet, welches beim Erhitzen auf 180 bis 190° in *säure* übergeht. Die betreffenden Synthesen des Xanthins un

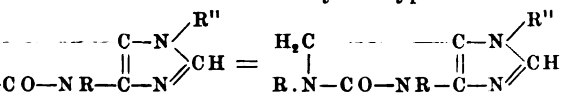
[1]) Ber. 33, 1246—1248. — [2]) Daselbst, S. 2119—2121. — [3]) Compt 130, 366—372; Ann. chim. phys. [7] 20, 189—205. — [4]) Ber. 33, 3035-

ıd allgemeinerer Anwendung fähig, da man den dazu ver-
rnstoff durch seine Alkylderivate substituieren und so zur
hese alkylierter Xanthine und alkylierter Harnsäuren ge-
Aus dem *Cyanacetylmethylharnstoff*, $C_5H_7N_3O_2$, erhält
l-4-amino-2,6-dioxypyrimidin, $C_5H_7N_3O_2$, dessen *Isonitroso-*
N_4O_3, durch Reduktion in *3-Methyl-4,5-diamino-2,6-di-*
, $C_5H_8N_4O_2$, übergeht. Sein *Formylderivat*, $C_6H_8N_4O_3$,
-Verb.) beim Erhitzen *3-Methylxanthin*. Aus dem Diamin
ch Chlorkohlensäureester die *3-Methylharnsäure* gewinnen.
Weise gelangt man bei Anwendung von Dimethylharnstoff
gsäure zum *Theophyllin* und zu *1,3-Dimethylharnsäure*.
lin kann durch Methylierung in *Caffeïn* übergeführt werden.
ıethyldiaminodioxypyrimidin entsteht bei der Nitrosierung
$C_6H_7N_5O_2$, welcher als ein *Azimid* aufzufassen ist. *Ht.*

l Burian und Heinrich Schur. Über die Stellung der
im menschlichen Stoffwechsel. I. Über die endogenen und
rnpurine des Menschen [1]). — Die vom Menschen aus-
Harnpurine sind entweder *exogen* oder *endogen*, je nach-
vorgebildeten Nahrungspurinen stammen oder unabhängig
rung im Körper gebildet werden. Vf. hat gefunden, daß
Purine unabhängig von der Nahrung sind. Wird die Ge-
ıge des Harns bestimmt und von dieser die vorher er-
e der endogenen Purine des betreffenden Individuums ab-
erhält man die Menge der exogenen Purine. Es hat sich
ß nur ein Teil der Nahrungspurine als Harnpurine ab-
ird und daß dieser Teil unabhängig von der Natur der-
e Menge der endogenen Purine schwankt bei verschiedenen
schen 0,1 und 0,2 g. *Ht.*

hringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren
ıng von Chlorparaxanthin aus 1,7-Dimethylharnsäure.
107507] [2]). — Läßt man $POCl_3$ nach dem Verfahren des
6562 [3]) auf trockene 1,7-Dimethylharnsäure einwirken, so
das aus dem Patent Nr. 105050 [4]) bekannte *Chlorpara-*
Oett.

hringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren
ıg sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen durch
e Reduktion in saurer Lösung. [D. R.-P. Nr. 108577] [5]).
ktrolytische Reduktion von alkylierten Xanthinbasen in
rhält man Derivate eines Dihydrooxypurins:



nthinbasen sollen als Genußmittel und Arzneimittel Ver-
en. *Oett.*

Krüger. Über 1-Methylxanthin [6]). — Der von Krüger
ı neben Heteroxanthin im menschlichen Harn gefundenen

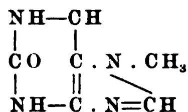
---

rs Arch. 80, 241—343; Ref. Chem. Centr. 71, II, 133. —
, 185. — [3]) Daselbst 17, 362. — [4]) Daselbst 20, 811; vgl. JB.
9. — [5]) Patentbl. 21, 483. — [6]) Ber. 33, 3665.

isomeren Base wurde die Konstitution des bis dahin unbekannten 1-Me xanthins zugeschrieben. Bei der Methylierung gab es Coffeïn. Zwischenprod., ein Dimethylxanthin, konnte nicht sicher identifi werden. Vf. hat dasselbe jetzt als *Theophyllin* (1, 3-Dimethylxan erkannt, dessen Na-Salz in 10%iger Natronlauge schwer l. ist. 1-Methylxanthin kristallisiert in rhombischen Blättchen. I

Manfredi Albanese. Über die Wirkung des 7- und 3-Me xanthins [1]). — Beide Methylxanthine bewirken bei Fröschen Starr Körpermuskulatur. Bei *7-Methylxanthin* ist die letale Dosis für Fr 0,01 g, während 3-Methylxanthin weniger giftig wirkt. Die Basen we in ihren physiologischen Wirkungen, in bezug auf Tetanus, Vermeh der Diurese usw., mit Coffeïn und Theobromin verglichen. I

Julius Tafel und Arthur Weinschenk. Über 3-Methy oxyxanthin und Desoxyheteroxanthin [2]). — Wie das Coffeïn und T bromin, sind auch das *3-Methylxanthin* und *Heteroxanthin* der ele lytischen Reduktion in schwefelsaurer Lsg. zugänglich: $C_6H_6O_2N_4$ + $= C_6H_8ON_4 + H_2O$. Das in der Weise gewonnene *3-Methylde xanthin*, $C_6H_8ON_4$, kristallisiert aus heißem W. mit 1 Mol. H_2O, sich bei 210 bis 220°, l. in 10 Tln. heißem W., in 135 Tln. bei Prismen oder feine Nadeln, ll. in Mineralsäuren und in verd. Alk *Sulfat*, $(C_6H_8ON_4)_2$, H_2SO_4, ll. in W. *Pikrat*, l. in 100 Tln. sd. W. Base liefert bei der Oxydation mit PbO_2 in Eisessiglsg. *3-Methyl-2 purin*, $C_6H_6ON_4$, ll. in kaltem W. *Sulfat*, $(C_6H_6ON_4)_2$, H_2SO_4, sc l. in W. *Desoxyheteroxanthin*, $C_6H_8ON_4$, zers. sich bei 260 bis 26 in 257 Tln. W. bei 18°, in 11 Tln. sd. W. *Hydrochlorid*, C_6H_8 HCl, und *Sulfat*, $(C_6H_8ON_4)_2$, H_2SO_4, ll. in W. *Pikrat*, schwer l., bei der Oxydation *7-Methyl-2-oxypurin*, $C_6H_6ON_4$, identisch mi von E. Fischer aus 7-Methyl-2,6-dichlorpurin erhaltenen Verb. Desoxyheteroxanthin besitzt demnach die Konstitution:



Georg Cohn. Die Physiologie und Pharmakologie der Co gruppe [3]). — Vf. gibt eine Zusammenstellung der Abkömmlinge Doppelverbb. des *Coffeïns* in bezug auf ihre chemischen Eigensch und ihr physiologisches und pharmakologisches Verhalten nach i Literatur vorhandenen Angaben.

Johannes Bock. Über die Wirkung des Coffeïns und des T bromins auf das Herz [4]). — Die beiden Basen wirken in gleicher auf das isolierte Herz. Sie rufen schon in kleinen Mengen eine er Pulsfrequenz hervor und verringern die Elastizität der Herzmusku Bei größeren Dosen sinkt der Blutdruck.

Ludwig Bernegau in Hannover. Verfahren zum Aufschl von Kolanüssen mit phosphorsaurem Natron. [D. R.-P. Nr. 107529]

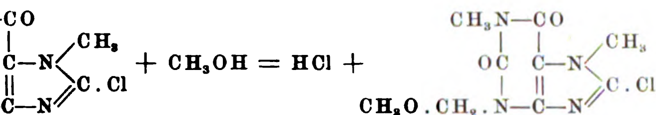
---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 305—310; Ref. Chem. 71, I, 558. — [2]) Ber. 33, 3369—3377. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 3 Ref. Chem. Centr. 71, I, 211. — [4]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmako 367—399; Ref. Chem. Centr. 71, I, 559. — [5]) Patentbl. 21, 252.

erden mit phosphorsaurem Natron (1 g pro Kilogramm Nüsse))fachen Wassermenge 4 Stunden gekocht, die Lsg. wird im Vakuum eingedampft. Man erhält ein haltbares, in Milch arst. von Genußmitteln geeignetes Extrakt. Aus dem Rück- der ersten Auskochung kann durch Kochen mit größeren sphorsaurem Natron bei hohem Drucke durch längere Zeit ermittel verwendbares zweites Prod. gewonnen werden. *Oett.*

ossolimo. Über die Einwirkung von Jodäthyl auf Coffeïn [1]). vurde mit einem Überschuß von Äthyljodid (es ist besser, e doppelte Menge C_2H_5J zu nehmen, weil sich in ihm das eïn löst und so von der übrigen Masse getrennt werden end 20 Stdn. auf 160 bis 170° im zugeschmolzenen Rohr Das erhaltene *Jodäthylcoffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2 . C_2H_5J$, bildet blich gefärbte Kristalle, Smp. 182 bis 183° unter Zers. Da- e noch eine jodfreie Substanz, Smp. 147°, isoliert, über die berichtet wird. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade Stdn. mit trockenem, frisch gefälltem AgCl geht das Jod- in *Chloräthylcoffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2 . C_2H_5Cl$, Smp. 182 bis 183° über. Der Umstand, daß beide Verbb. den gleichen Smp. utet darauf hin, daß sie beide bei dieser Temperatur zer- daß das eine Prod. des Zerfalls dann schm., während das förmig entweicht. Das *$PtCl_4$-Doppelsalz des Chloräthyl-* $H_{10}N_4O_2 . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, orangerotes Pulver, zers. sich so- orsichtigen Erwärmen auf dem Wasserbade. Dagegen ist $C_8H_{10}N_4O_2 . C_2H_5Cl, AuCl_3$, Smp. 188°, sehr beständig. *Lw.*

öhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren lung von Derivaten des (3^1)-Hydroxycoffeïns. [D. R.-P. [2]). — Durch Einw. von Alkoholen auf das (3^1,8)-Dichlor- Patents Nr. 105050 [3]) erhält man Alkoholäther des *(3^1)-Hydr- orcoffeïns*:



ktion oder Einw. von Alkalialkoholaten oder NH_3 erhält man *coffeïn* oder *(3^1,8)-Dialkoxycoffeïn*, *(3^1)-Alkoxy-8-amino-* *Oett.*

tarelli. Über die Verfälschung des gebrannten Kaffees tz von Wasser und Borax [4]). — Eine derartige Verfälschung rkennt man daran, daß man den gemahlenen Kaffee ver- der Asche auf Borsäure prüft oder letztere in einem Auf- veist. Durch das Trocknen der mit Boraxlsg. behandelten Bohnen werden diese härter, glänzender und gestatten, einen asserzusatz zu verdecken. *Tr.*

---

ss. phys.-chem. Ges. 32, 727—732. — [2]) Patentbl. 21, 868. — 0, 811; vgl. JB. f. 1899, S. 1429. — [4]) Zeitschr. Unters. Nah- ußm. 3, 681—683.

Adolf Beythien, Paul Bohrisch und Joseph Deiter. träge zur chemischen Untersuchung des Tees[1]). — Vf. haben eine Anzahl von Teesorten auf Beimengungen fremder Blätter, minerali Beschwerungsmittel und Farbstoffe geprüft, ferner haben sie, un Anwesenheit gebrauchten Tees zu ermitteln, das Extrakt bestimmt in der H_2O-l. Asche durch die $AgNO_3$-Probe auf Katechu geprüft. Extrakt wurden 29,53 bis 44,75 Proz., Asche 5,32 bis 6,4 Proz., wa Asche 2,08 bis 3,99 Proz. ermittelt. Zur Extraktbestimmung w entweder der in mit Bleistücken beschwerten Leinwandsäckchen be liche Tee in Emailletöpfen unter zeitweiliger Wasserergänzung gekocht oder in dem B. Fischerschen Extraktionsapp. ausgezogen

His jun. und Paul. Verhalten und Reaktionen der Harn und ihrer Salze[2]). — Die Löslichkeit der *Harnsäure* in W. ist nied als bisher angenommen wurde, nämlich bei 18° 1:88,000. Harn bildet aber leicht übersättigte Lsgg. Die übersättigten Lsgg. der bilden leicht kolloidale Lsgg., die keine bestimmte Löslichkeitsg besitzen. Die amorphen Urate besitzen eine andere Löslichkeit al kristallisierten Salze. In verd. HCl und H_2SO_4 ist die Harnsäure leichter l. als in W. Auch die Ggw. von Harnstoff ändert wede Löslichkeit, noch das Ausfallen der Harnsäure bei Zusatz von Sä Dagegen wird die Löslichkeit des primären Natriumurats durc Ggw. anderer Natriumsalze beträchtlich vermindert. Die Ggw. so Metalle, wie K und Li, welche ll. Urate bilden, erhöhen die Löslic des Natriumsalzes nicht, was natürlich ist, da die Salze in Lsg. ziiert sind. Gichtische Ablagerungen können demnach durch K- Li-Salze nicht leichter l. gemacht werden.

Wilhelm His jun. und Theodor Paul. Physikalisch-chem Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Sal Lösungen. 1. Abhandlung[3]). — Die Untersuchungen der Vff. erg folgendes: Die *Harnsäure* löst sich in reinem W. bei 18° im Verh 1 : 39,480. Die Löslichkeitsgrenze wird schon nach 1 Stde. err wenn die fein verteilte Säure mit W. geschüttelt wird. Durch Abk der heiß gesättigten Lsg. läßt sich wegen der leichten Zers. der säure deren Löslichkeitsgrenze nicht bestimmen. Die mol. Leitfäh einer gesättigten wäss. Harnsäurelsg. beträgt 39,8 bei 18° und Abzug der spez. Leitfähigkeit des zur Lsg. benutzten W. 32,24°. mol. Leitfähigkeit (μ_∞) beträgt 339 bei 18°. In einer gesättigten Lsg. sind 11,6 und nach Abzug des W. 9,5 Proz. der gelösten Sä H-Ionen und primäre Harnsäureionen dissoziiert. Die Angaben die Harnsäure bei längerer Berührung mit W. sich zers. und in dessen die Löslichkeit größer wird, wurden bestätigt.

Wilhelm His jun. und Theodor Paul. Physikalisch-chem Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Sal Lösungen. 2. Abhandlung[4]). — Es lassen sich aus den Untersuchu der Vff. folgende Schlußfolgerungen ziehen: Die Ansicht, daß die *säure* in wäss. Lsgg. starker Säuren erheblich leichter l. sei als in

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 145—153. — [2]) 18. greß f. innere Med., Wiesbaden; Ref. Chem. Centr. 71, II, 42. — [3]) Zei physiol. Chem. 31, 1—42. — [4]) Daselbst, S. 64—78.

inem Irrtum. Die Löslichkeit erwies sich in normaler HCl im Gegenteil geringer wie in reinem W. Diese Löslicherung steht im vollen Einklang mit der elektrischen Dissoe. Sie ließ sich nicht nur voraussehen, sondern zahlenllen. Auch in sechsfach normaler HCl und H_2SO_4 findet keitszunahme der Harnsäure gegenüber der in W. statt; O_4 geht die Löslichkeit sogar auf 1 : 54,890 zurück. In vermag die Harnsäure keine positive Ionen zu bilden, d. h. funktionieren. Die Zers. der Säure, welche bei längerer nit W. eintritt, geht bei Ggw. starker Säuren nicht oder st geringem Maße vor sich. *Ht.*

unnicliffe und Otto Rosenheim. Beitrag zur Kenntnis esalze[1]). — Vf. legen dar, daß die sogenannten *Quadriurate*, Ie . $C_5H_3N_4O_3$, nicht existieren und daß die als solche be-Verbb. nur Gemische von Harnsäure mit den bekannten *Ht.*

olles. Über die Einwirkung von Jodlösungen und alkalinganatlösung auf Harnsäure[2]). — Die Versuche bestätigen Kreidls in bezug auf die Einw. von Jodlsg. auf *Harn-* aber zugleich, daß seine Harnbestimmungsmethode nicht cke der Praxis in Betracht kommen kann. Auch die dlsg. eignet sich nicht zur quantitativen Bestimmung der Aus den Oxydationsversuchen ergibt sich, daß der Perbrauch abhängig ist von der Menge der hinzugefügten lsg., sowie von der Kochdauer und der Ggw. von Salzen, diese Methode zur Harnsäurebestimmung sich nicht vorerten läßt. *Ht.*

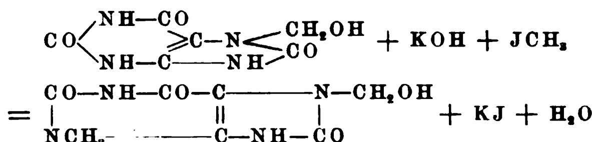
hringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren ng methylierter Harnsäuren. [D. R.-P. Nr. 109665][3]). — des Patents Nr. 105345[4]) kann man die Anwendung der oformaldehydverbb. umgehen, wenn man die *Harnsäure* Alkylderivate bei Ggw. von Formaldehyd der Einw. eines ittels unterwirft, so daß die Bildung und Reduktion der rb. in einer Operation erfolgt. *Oett.*

hringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren ng von Monoformaldehydverbindungen alkylierter Harn-R.-P. Nr. 106503][5]). — Dieselben *Oxymethylenverbb. der arnsäuren* wie nach Patent Nr. 102158[6]) werden auch erman beim Erhitzen der wäss. Lsgg. der beiden Komponenten satz wegläßt. Harnsäure selbst liefert unter diesen Beeine Monoformaldehydverb., sondern es werden 2 Moll. des liert[7]). *Oett.*

öhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Ver-Darstellung alkylierter Oxymethylenharnsäuren. [D. R.-P.

Lancet 1900; Ref. Chem. Centr. 71, II, 626. — [2]) Zeitschr. . 29, 193—204. — [3]) Patentbl. 21, 627. — [4]) Daselbst 20, 873; 99, S. 1439. — [5]) Patentbl. 21, 215. — [6]) Daselbst 20, 318; 99, S. 1438. — [7]) Ber. 30, 2514; vgl. JB. f. 1897, S. 1692.

Nr. 106493][1]). — Die Oxymethylenverbb. der Harnsäure und Alkylderivate lassen sich trotz ihrer leichten Spaltbarkeit durch Hal alkyl in alkalischer Lsg. alkylieren.



Die *Alkyloxymethylenharnsäuren* sind zum Teil mit den nach Nr. 102158[2]) und 106503[3]) darstellbaren Verbb. identisch. Sie sich durch Abspaltung von Formaldehyd oder durch Reduktion in Alkylharnsäuren überführen. (

Emil Fischer in Berlin. Darstellung einer 3-Methylharn [D. R.-P. Nr. 111668][4]). — Läßt man auf 1 Mol. Harnsäure nur (statt 2 Moll. des Patents Nr. 91811) Alkali und Halogenalkyl bei von Natriumacetat einwirken, so erhält man eine *3-Methylharn* welche sich von den bekannten Monomethylharnsäuren durch Löslic Kristallform usw. scharf unterscheidet. Das Prod. soll als Ausg material zur Darst. chemisch-pharmazeutischer Präparate Verwen finden. (

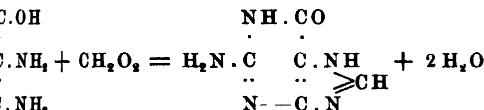
E. Frankland Armstrong. Über 9-Äthylharnsäure[5]). — W die *9-Äthylharnsäure* nach demselben Verfahren, welches E. Fisc zur Synthese der Phenylharnsäure angegeben hat, aus Uramil und isocyanat bereitet. Als Zwischenprod. entsteht dabei die 9-Äthylps harnsäure, welche beim Kochen mit HCl die entsprechende Harn liefert. *9-Äthylpseudoharnsäure*, $CO(NH.CO)_2CH.NH.CO.NH.$ l. in 750 Tln. sd. W., kristallisiert daraus aus in feinen Nädelchen. unl. in A. und Ä. Die neutralen Alkalisalze sind ll. in W., NH ziemlich schwer l. *9-Äthylharnsäure*, $C_7H_8N_4O_3$, Blättchen oder N schm. nicht bei 350°, l. in 500 Tln. sd. W., schwerer l. in starke wl. in A., fast unl. in Ä. *K-Salz*, $C_7H_7N_4O_3K$, ziemlich schwer l. Bei Einw. von Alkali und Jodäthyl entsteht *Diäthylharnsäure*, C_9H_1 verschieden von der von Sembritzki[7]) beschriebenen Säure. gegen 314°, l. in ungefähr 120 Tln. sd. W. und 50 Tln. sd. A. Nadeln. Zur Umwandlung der Äthylharnsäure in Chlorid ist Anwe von PCl_5 neben $POCl_3$ nötig. *9-Äthyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin*, C_7H_6N Prismen, Smp. 256 bis 259°, l. in 900 Tln. sd. W. Beim Erwärm HJ gibt das Chlorid *9-Äthyl-8-oxyjodpurin*, $C_7H_7N_4OJ$, Smp. 2 241°. Gibt bei Reduktion mit Zn-Staub *9-Äthyl-8-oxypurin*, C_7H Smp. 243 bis 244°, l. in 10 Tln. sd. W., ll. in konz. Säuren und in verd. Alkalien.

Wilhelm Traube. Über eine neue Synthese des Guanin Xanthins[8]). — Cyanessigester kondensiert sich mit Guanidin zu *acetylguanidin*, $C_4H_6N_4O$, welches beim Eindampfen der Lsg. od

---

[1]) Patentbl. 21, 269. — [2]) Daselbst 20, 318; vgl. JB. f. 1899, S — [3]) Patentbl. 21, 215; vgl. vorangehendes Referat. — [4]) Patentbl. 2 [5]) Ber. 33, 2308—2317. — [6]) Daselbst, S. 1701; vgl. diesen JB., Kap. A — [7]) JB. f. 1897, S. 1688. — [8]) Ber. 33, 1371—1383.

in das isomere *2,4-Diamino-6-oxypyrimidin*, $C_4H_6N_4O$ t. Die Verb. ist eine einsäurige Base und bildet ein Die *Isonitrosoverb.*, $C_4H_5N_5O_2$, geht durch Reduktion -*6-oxypyrimidin* über. *Sulfat*, $C_4H_7N_5O, H_2SO_4 + H_2O$, Kochen mit starker Ameisensäure geht die Base glatt



mit salpetriger Säure wurde das synthetische Prod. führt. — Vf. versuchte auch eine direkte Synthese yanessigsäure zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke *rnstoff*, $C_4H_5N_3O_2$ (aus Cyanessigsäure, Harnstoff tellt und mit NaOH in *2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin*, delt. Durch Nitrosierung und Reduktion läßt sich *o-2,6-dioxypyrimidin*, $C_4H_6N_4O_2$, gewinnen. Das , $H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$, ist schwer l. Kocht man das re unter Zusatz von Na-Formiat, so resultiert ein ase $C_5H_6N_4O_3 + {}^1/_2 H_2O$, das sich zweifellos durch Xanthin verwandeln lassen wird. *Ht.*

Säurenitrile.

ım Nachweise von Blausäure und giftigen Cyaniden Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemi- Die von Jacquemin vorgeschlagene Methode, daß man aus der mit konz. $NaHCO_3$-Lsg. ver- ısäure vorsichtig, ev. auch unter Einleiten von on Guido Gigli als nicht anwendbar zum Nach- Ferrocyanverbb. bezeichnet worden, da letztere Abgabe von CNH zers. werden sollen. Vf. zeigt bei der Dest. die Temperatur von 60° nicht über- ers. der Ferrocyanverbb. nicht eintritt. *Tr.*

Nitriladditionen an Trichlortripyridinchrom und aminchromisalze. (Vorläufige Mitteilung [2]). — beschriebene *Trichlorotripyridinchrom*, $CrCl_3Py_3$, itril ein lockeres Additionsprod. von unbekannter Chromchlorid und *Äthylendiamin* entstehende *hlorid*, $Cr.(NH_2.CH_2–CH_2.NH_2)_3Cl_3$, tauscht seine n andere negative Reste aus, besonders leicht ter Bildung einer Verb. $[Cr(NH_2.CH_2–CH_2NH_2)_3]$ ieses Salz, so spaltet es 1 Mol. Äthylendiamin erb. $\left[Cr{<}{(NH_2.CH_2–CH_2.NH_2)_2 \atop (SCN)_2}\right]SCN$. Diese

109—110. — [2]) Ber. 33, 2686—2691. — [3]) Zeitschr. l. diesen JB., S. 445.

gibt beim Erwärmen mit Säuren *Dirhodanatodiäthylendiaminchromi* $\left[Cr<^{(NH_2.CH_2.CH_2)NH_2)_2}_{(SCN)_2}\right]X$. Schüttelt man *Trichlorotripyridinc* mit *Acetonitril* bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht $CrCl_3(NC$ $(CH_3.CN)_2$, ein kristallinisches Additionsprod., welches hellgrüne, r bische Blättchen bildet. *Propionitril* bildet ein ähnliches Additions dessen Zus. wahrscheinlich $CrCl_3(NC_5H_5)_3(C_2H_5CN)$ ist. Wird Triäth diaminchromrhodanid, $[Cr(NH_2.CH_2{-}CH_2.NH_2)_3](SCN)_3$, auf 12 130° bis zum berechneten Gewichtsverlust erhitzt, so erhält man nach Umkristallisieren des Prod. aus W. das *Dirhodanatodiäthylendia chromirhodanid*, $\left[Cr<^{(NH_2.CH_2{-}CH_2.NH_2)_2}_{(SCN)_2}\right]SCN + 2H_2O$, in la orangegelben Nadeln, die an der Luft einen Teil ihres W. verli Erwärmt man dieses Salz mit halbkonz. H_2SO_4, so entsteht das *Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat*, $\left[Cr<^{(NH_2.CH_2.CH_2.NI}_{(SCN)_2}\right.$ $SO_4H + 2H_2O$, lange orangefarbige Prismen. Zers. sich bei 100°. Ar entsteht das Chlorid, Bromid und Nitrat. *Bs*

Ferd. Tiemann. Über eine eigentümliche Aufspaltung des Cam ringes [1]). — Die α- und β-Camphernitrilsäuren, aus den entspreche Campheraminsäuren nach dem Verfahren von Hoogewerff van Dorp [2]) gewonnen, liefern bei trockener Dest. ihrer Calcium im Vakuum, unter Aufspaltung des Campherringes, *2,6-Dimethylhe 5-nitril-1*, $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CN$. Merkwürdiger geben die beiden Nitrilsäuren dasselbe aliphatische Nitril. Das I ist flüssig, Sdp.$_{16}$ 92 bis 95°. Wird schwer verseift, wobei sich *methylheptensäure*, $C_9H_{16}O_2$ (Sdp. 236 bis 240°, bei 18 mm 140 141°), und deren *Amid*, $C_9H_{17}NO$ (Smp. 84°), entstehen. Die S wird durch $KMnO_4$ zu Aceton, α-Methylglutarsäure und Methylberns säure übergeführt. *I*

Ferd. Tiemann. Die Konstitution der β-Camphernitrilsäure [3] Wie Vf. in vorstehend referierter Abhandlung nachgewiesen, liefern beiden Camphernitrilsäuren dasselbe aliphatische Nitril, was nur d eine Wanderung der Nitrilgruppe erklärt werden kann, wenn näm die Camphernitrilsäuren den Campheraminsäuren entsprechend stituiert sind. Vf. hat gezeigt, daß dies der Fall ist. Die α-Nitrils läßt sich nämlich in die α-Aminosäure überführen, und die β-Nitrils läßt sich unter Vermittelung des Amids in Aminolauronolsäure, w unzweifelhaft die Carboxylgruppe in der β-Stellung enthält, verwan *β-Camphernitrilsäureamid*, $C_8H_{14}(CN).CO.NH_2$, Prismen, Smp. bis 196°. Bei Einw. von Br und Alkali auf das Amid bildet sich *Am lauronolsäurenitril*, $C_8H_{14}(NH_2).CN$, Base, Prismen, Smp. 132 bis welches in *Aminolauronolsäure* (Smp. 303 bis 305°) übergeht. N dem Nitril bildet sich ein *Körper*, $C_{19}H_{32}N_4O$, Smp. 293°, und *Säure*, $C_{10}H_{18}N_2O_3$, welche eine Carbaminsäure ist und in β-Campl säure (Isolauronolsäure) überführbar ist. Auch aus dem α-Cam nitrilsäureamid (Smp. 130 bis 131°) wurde eine entsprechende iso

---

[1]) Ber. 33, 2953—2959. — [2]) JB. f. 1896, S. 839. — [3]) Ber 2960—2965.

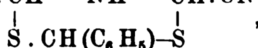
N_2O_3, gewonnen. Smp. (wasserhaltig) 105°, (wasserfrei) *Ht.*

lewski. Neue Bildungsweise von Kanarin [1]). — Trägt umpersulfat portionsweise in eine Lsg. von Ammonium- cheidet sich reines *Kanarin* aus, während die nach anderen gestellten Präparate einer mühseligen Reinigung bedürfen. ft nach der Gleichung: $3CN.SH + O = C_3N_3S_3H + H_2O$. lie mit Ammoniumpersulfat getränkt sind, können durch Eintauchen in Rhodanammoniumlsg. intensiv mit Kanarin n. *Ht.*

Hellsing. Über das Chrysean [2]). — Vf. hat seine Unter- er das *Chrysean* [3]) fortgesetzt. Es ist in Eisessig ll., schwer und Chlf., Smp. 204°. Durch Kochen mit verd. Säuren und es vollständig zers. Lsgg. von Schwermetallsalzen geben nden Metallsalze des Chryseans. *Cu-Salz*, $Cu.(C_4H_4N_3S_2)_2$ W. unl., olivenbraune Prismen. *Quecksilberchloriddoppel-* S_2, $HgCl_2$. *Chryseanpikrat*, $C_4H_5N_3S_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. $C_4H_4N_3S_2(C_2H_3O)$, Smp. 237°. — Mit Aldehyden kon- Chrysean leicht zu Prodd., welche, bei der vom Vf. an- Konstitution dieser Verb., als *Dihydroazdithine* anzusehen



yl-2,6-dicyandihydroazdithin, $CN.CH—NH—CH.CN$ / $S.CH(C_6H_5)—S$,



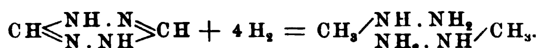
nung einer alkoh. Chryseanlsg. und Benzaldehyd gewonnen, s 184°. *4-Isopropylphenyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin*, Smp. 118°. *4-o-Oxyphenyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin*, Smp. 187°. *4-Furyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin*, $C_9H_7N_3S_2O$, *Acetyl-4-dimethyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin*, $C_9H_{11}N_3S_2O$, — Die Silber- und Bleisalze des Chryseans sind ziem- dig, indem sie leicht unter Bildung von Schwefelmetall ntschwefelungsprodukt, *2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid*, >CH.CN, zerfallen. Dasselbe entsteht durch Kochen fgeschlämmtem Chrysean mit Ag_2SO_4. Gelbweiße Nadeln, verden. In W., A. und Ä. ll., Smp. 103°. *Ag-Nitratdoppel-* $S.AgNO_3$. *Hg-Chloriddoppelsalz*, $C_4H_3N_3S.HgCl_2$. *Acetyl-* SO, Smp. 189°. *Amidoxim*, $C_4H_6N_4SO$, Smp. 166°. Ver- tylderivate des Amidoxims wurden dargestellt. *Ht.*

Diazoverbindungen.

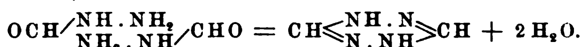
zsch und O. Silberrad. Über die Polymerisationsprodukte gester [4]). — Die Vff. fanden, als sie die von Curtius ge- rper von der vermeintlichen Molekulargröße $(CH_2N_2)_3$ daß diese Körper, sowie auch ihre Stammsubstanz, die *ure*, $C_3H_3N_6(COOH)_3$, durchweg *dimol.* sind. Die von Lang aus sog. Triazoessigsäure erhaltene angebliche Di-

[1]), 3164. — [2]) Daselbst, S. 1774—1781. — [3]) JB. f. 1899, S. 1450. 58—89.

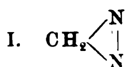
carbonsäure wurde als *Tetracarbonsäure* erkannt. Sie entsteh dimol. Diazoessigsäure im Sinne folgender Gleichung: $3\,C_2H_2N_4(C$ $= C_6H_8N_{12}(COOH)_4 + 2\,CO_2$. Bei dieser Rk. entsteht auch Einw. von KOH eine *Bisdiazoessigsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2$, welche i der ursprünglichen ist. Diesen beiden isomeren Säuren entspı wahrscheinlich die von Curtius mit Triazoacetamid und Pseudo acetamid bezeichneten Polymeren des einfachen Diazoacetamids, jedenfalls auch dimol. sind. Sämtliche untersuchte Kondensations aus Diazoacetessigester sind also dimol. und nicht trimol.; die existieren ferner mindestens in zwei isomeren Reihen. So kennt sicher zwei isomere dimol. Diazoessigsäuren, $(CHN_2COOH)_2$, auch wahrscheinlich die zwei zugehörigen Amide und zwei dimol. methane, $(CH_2N_2)_2$. *Konstitution der dimol. Kondensationsprod Diazoessigester.* Das nach Curtius aus sog. Triazoessigsäure gestellte *Trimethintriazimid* vom Smp. 78° ist eine gut charakter Base, die sauer reagierende Salze bildet von der Formel C_2H_4N und $C_2H_4N_4 . 2\,HX$. Es bildet ein *Acetylderivat*, $C_2H_3(COCH_3)N$ mit HNO_2 eine wenig beständige *Nitrosoverb.* Benzoylchlorid das Trimethintriazimid in Ameisensäure und *sym. Dibenzoylhyd* $C_6H_5CO.NH.NH.CO.C_6H_5$. Durch Zn und Essigsäure wird *Methylhydrazin* red.



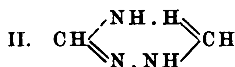
Die Vff. haben unabhängig von Ruhemann und Stapelton[1] methintriazimid ziemlich glatt erhalten durch Kondensation zweie Formylhydrazin,



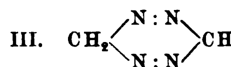
Demnach ist unter Berücksichtigung der Konstitution des *Diazom* (Formel I) dem sog. Trimethintriazimid die Zus. eines *Dihydrotet* (Formel II) und seinem von Curtius beschriebenen indifferente meren vom Smp. 145° die Zus. eines *Bisdiazomethans* (Formel II zuschreiben.



Diazomethan



Isobisdiazomethan oder N-Dihydrotetrazin



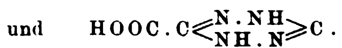
Bisdiazomethan oder C-Dihydrotetr

Bisdiazomethan zeigt eine ähnliche Reaktionslosigkeit wie das Diazomethan, geht aber bei Einw. von Säuren allmählich i stabile isomere Hydrotetrazin über. Dieser Vorgang ist ganz dem von E. Fischer[2]) erwähnten Übergange von Äthanazoben Äthylidenphenylhydrazin. Die beiden isomeren Säuren $C_2H_2N_4(C$ besitzen die Zus.



Bisdiazoessigsäure oder C-Dihydrotetrazindicarbonsäure

und

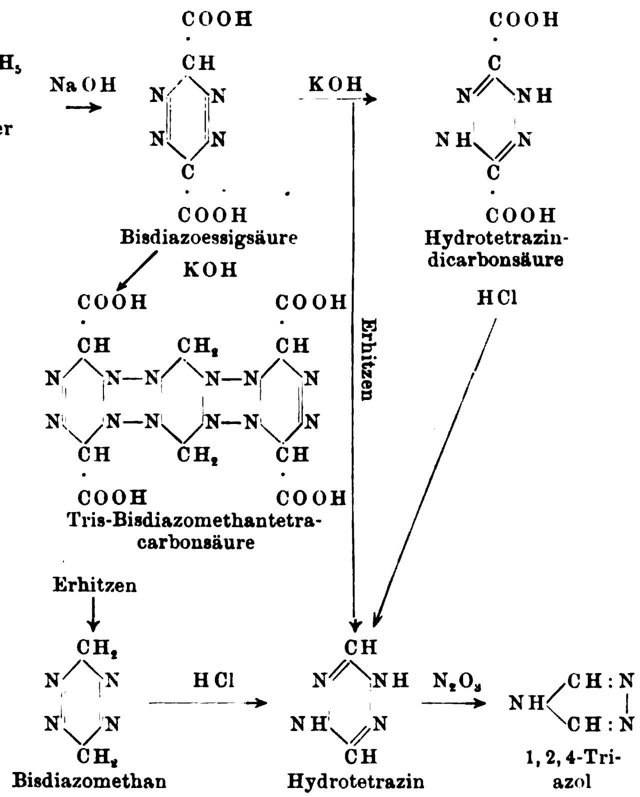


N-Dihydrotetrazindicarb säure

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1131; vgl. JB. f. 1899, S. 2432. — [2]) Ber. 2 vgl. JB. f. 1896, S. 1948.

sog. *Triazoessigsäure* von Curtius nicht in das Bisdiazo- Unbeständigkeit wegen verwandelt werden konnte, muß Zus. einer Bisdiazoessigsäure zukommen, erstens, weil sie direktes Kondensationsprod. des Diazoessigesters diesem ution ähnlich sein muß, zweitens, weil sie wie das Bisdiazo- bile Isomere ist. Der Tetracarbonsäure, $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$, ns. einer *Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure* zukommen, Erhitzen vollständig in *Bisdiazomethan* übergeführt werden rotetrazin bildet bei Oxydation 1, 2, 4-Triazol, das iden- cht auch wohl tautomer mit dem von Freund und aus Formylthiosemicarbazid erhaltenen Triazol ist.



es. Darst. von salzsaurem Aminoessigester. 10 kg Mono- e, in 5 Liter W. gelöst, werden unter Rühren in 120 Liter H_3 ($D.^{15}$ = 0,913) einlaufen gelassen. Nach 24 Stunden sg. eingekocht, bis kein NH_3 mehr entweicht. Hieraufiter konz. HCl (D. = 1,19) zugefügt und die Lsg. ein- dieselbe anfängt gelb zu werden. Während des Kühlens n die Masse durch fortgesetztes Umrühren. Die auf diese

9, 2485; vgl. JB. f. 1896, S. 235.

Weise gewonnenen weißen Körnchen werden — was die wesent Verbesserung bedeutet — 12 Stunden lang in einem doppelwa kupfernen Thermostaten, dessen Zwischenraum mit einer bei siedenden $CaCl_2$-Lsg. gefüllt ist, getrocknet, heiß gepulvert und mals 6 Stunden bei 115° getrocknet. Die Mischung von Glycoco hydrat und Chlorammonium wird auf dem Wasserbade mit 4 absolutem A. durch einen Strom trockenen HCl-Gases esterifizie die sd. alkoh. Lsg. rasch abfiltriert. Das sich abscheidende Gl esterchlorhydrat (Ausbeute 70 Proz.) wird von der anhaftende durch mehrtägiges Trocknen im Thermostaten bei 100° befreit. Darst. von *Bisdiazoessigsäure* (sog. Triazoessigsäure) aus Diazoess haben die Vff. folgendes hinzuzufügen: Das nach Curtius und dargestellte natronhaltige Salz der Bisdiazoessigsäure wird zu Reinigung von Carbonat mit A. gewaschen, abgesaugt, mit W. zu Brei angerührt, abgesaugt, mit W. nochmals zu einer Paste aufgesch bei 0° langsam mit 800 ccm eiskalter H_2SO_4 (D. 1,12) versetzt, 6 S sich selbst überlassen und abgesaugt. Für die Mol.-Gew.-Besti wurde der *Bisdiazoessigester*, $C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2$, gewählt, der in b Ausbeute als nach Curtius und Lang durch Einw. von 90 Pr berechneten Menge C_2H_5J in 10%iger Bzl.-Lsg. auf frisch ge mit A., Ä. und Bzl. gewaschenes, aber nicht weiter getrocknet diazoessigsaures Ag erhalten wurde. Rubinrote, monosymme Prismen aus Ä., die erst bei 113,5° schm. und sich, nach verschi Methoden geprüft, *als dimol. erwiesen.* — *Bisdiazoessigsaures* Hellgelbe, pulvrige Masse, wird beim Übergießen mit konz. HN wo es von der Fl. getroffen wird, tief purpurrot, wo es m Dämpfen in Berührung kommt, dunkelblau gefärbt. Der Ag- Rückstand explodiert heftig beim Erhitzen. Das *Hydrat der Bi essigsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$, konnte nicht ganz rein e werden. Es scheint Beimengungen eines wasserreicheren *H* $C_2H_2N_4(COOH)_2 + 2H_2O$, zu enthalten, das bei niederen Tempe kristallisiert. Beim Erhitzen auf 100° zerfällt dieses Hydrat la aber vollständig in CO_2 + Hydrotetrazin. Ebenso verhält si *wasserfreie Bisdiazoessigsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2$. Blaßgelbes in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, Smp. 180°. Wird a wasserhaltigen Säure durch Kochen mit absolutem A. bis zum Au der CO_2-Entw. unter Bildung von Hydrotetrazin erhalten. *Hy azincarbonsäure*, $C_2H_2N_4(COOH)_2$, entsteht aus der isomeren Bi essigsäure durch KOH, ferner aus dem Diazoessigester neben T diazomethantetracarbonsäure in Form ihres K-Salzes. Farblose, glänzende Nadeln, Smp. 287° unter Zers. *K-Salz*, $C_2H_2N_4(COOK)$ verd. Lsg. farblose Prismen, aus konz. Lsg. Nadeln. Ag-Salz, C $(COOAg)_2$, weißer, gelatinöser Niederschlag. *Tris-Bisdiazom tetracarbonsäure*, $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$. 100 Tle. Diazoessigester zu einer Lsg. von 160 Tln. KOH in 120 Tln. W. hinzugefügt erhaltene breiige Masse wird sodann in eine Lsg. von 57 Tln. getragen und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der durc seifung des Diazoessigesters gebildete A. größtenteils vertriebe

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 532; vgl. JB. f. 1888, S. 1734.

lz gelöst ist. Man wäscht mit A. und fügt der öligen Fäl-es Vol. A. und gerade so viel W. hinzu, daß die Fll. sich eim Stehen scheidet sich dann hydrotetrazindicarbonsaures erändertem bisdiazoessigsaurem K ab, während die Mutter- -Salz der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure enthält, aus H_2SO_4 die freie Säure abgeschieden wird. Smp. der Säure Bildung von Bisdiazomethan. Farblose, haarartige Nadeln *Salz*, $C_{30}H_{24}N_{40}O_{36}Ag_{16} = 6\,C_2H_2N_4(COOAg)_2.(3\,C_2H_4N_4$ analog der Zus. des Silbernitratdoppelsalzes des Bisdiazo-$_2H_4N_4 . AgNO_3$. Reinweißes, lichtbeständiges Pulver, ll. in NO_3. *Bisdiazomethan-C-Dihydrotetrazin*, $C_2H_4N_4$, entsteht zen der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure. Smp. 149°. i vorsichtigem Erhitzen in langen Nadeln. Smp. 154°. Wird HCl zu Dihydrotetrazin isomeriert. *Symmetrisches N-Di- (Iso-Bisdiazomethan)*, $C_2H_4N_4$, wird in Form seines HCl-let beim wochenlangen Stehen seines isomeren Bisdiazo-lkoh. HCl. Ferner entsteht es beim Erhitzen der Hydro-bonsäure. Zur Darst. erhitzt man ein Gemisch von 1 Tl. oher Bisdiazoessigsäure mit etwa 25 Tln. völlig absolutem Wasserbade, filtriert und destilliert den A. ab. Die zurück-asse wird kristallinisch unter Ausscheidung von *Hydrotetr-* aus A. + Ligroin oder A. + Ä. umkristallisiert, in stark len, prismatischen, sehr zerfließlichen Nadeln erhalten. einer Mengen unverändert bleibenden Zimtsäureäthylesters, eicht wieder entfernt werden kann, verläuft die Rk. schneller. *ydrotetrazins. Chlorhydrat*, $C_2H_4N_4 . HCl$. Aus heißem ., naphtalinähnliche, glänzende Blättchen oder flache, hexa-en. Smp. 151°. *Pt-Salz*, $(C_2H_4N_4)_2 . PtCl_4$. *Hydrobromid*, r. Farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln, Smp. 136° er Zers. *Hydrojodid*, $C_2H_4N_4 . HJ$. Glänzende, lange A. Smp. 134 bis 135° unter Entw. von J und Bildung *Hydrotetrazinoxalat*, $C_2H_4N_4 . C_2O_4H_2$. Kleine Nadeln, nter Zers. *Monoacetylhydrotetrazin*, $C_4H_6N_4O$. Dicker, r Sirup, der bei längerem Stehen Kristalle absetzt. *Re- Hydrotetrazins.* Sn + HCl liefern Ammoniumsalze, Natrium-rkt nicht ein, Zn + Essigsäure red. zu *Methylhydrazin*. $N_2 . H_2SO_4$, Smp. 139°. *Symmetrisches Dibenzoylhydrazin*, farblose, seideartige Nadeln aus A. Smp. 238°. *Dihydro-* teht beim langsamen Erhitzen von Formylhydrazin auf . $2\,CHO . NH . NH_2 = C_2H_4N_4 + 2\,H_2O$. *1, 2, 4-Tri-* $_3H_3O_3$, HNO_3, entsteht aus Hydrotetrazin durch Einw. von s., eiskalter Lsg. Kurze Nadeln aus A., Smp. 138°. Zers. ° unter Entw. von N und CO_2; bei höherer Temperatur xyde auf. *Doppelverbb. des Triazolnitrats. Triazolnitrat-* $3\,C_2H_3N_3 . HNO_3 . 4\,AgNO_3$. Schwerer, weißer, licht-kristallinischer Niederschlag. *Triazolnitratquecksilberchlorid*, $O_3 . 2\,HgCl_2$, große, glänzende, durchsichtige Kristalle aus 60°. *Triazolnatriumnitrat*, $C_2H_3N_3NaNO_3$: Kurze, farb-wl. in absolutem A. *Triazolsilbernitrat*, $C_2H_3N_3 . AgNO_3$, oder HNO_3. Aus dem Na-Salz und $AgNO_3$. Schweres, kristallini-

sches weißes Pulver. *Triazolkupfernitrat*, $C_2H_2(CuNO_3)N_3$, aus T
natriumnitrat und Kupfernitrat. Türkisblauer Niederschlag. *Triazo*
hydrat, aus Triazolnitrat durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. E
150° in nicht sehr glatter Rk. Am besten erhält man es aus dem
wenn man die HNO_3 durch Reduktion (Natriumamalgam) zerstö
nach dem Austreiben von NH_3 mit HCl versetzt. Glitzernde, f
rhombische Tafeln vom Smp. 168 bis 169°. *Freies 1, 2, 4-T*
$NH<\begin{matrix}CH:N\\ \dot{} \\ CH:N\end{matrix}$, wird aus der Lsg. des Chlorhydrats durch feuchtes
oxyd abgeschieden. Farblose Nadeln, Smp. 120°. *Triazol*
$(C_2H_2N_3)_2Cu$. Blauer Niederschlag. *E*

A. Hantzsch und M. Lehmann. Über Bisazoxyessigsäure
azoxymethan und Hydrazinessigsäure [1]). — Hantzsch und Silb
haben bewiesen, daß die sog. Triazoessigsäure von Curtius [2]) ein
diazoessigsäure, $COOH.CH<\begin{matrix}N:N\\N:N\end{matrix}>CH.COOH$, ist. Die Vff.
nun gefunden, daß das rote Umwandlungsprod. der sog. Triazo
säure, welches nach Curtius [3]) Triazoessigsäure, $C_6H_6O_9N_6$, sei
als *Bisazoxyessigsäure*, $COOH.CH<\begin{matrix}N-N\\N-N\end{matrix}>CH.COOH$ (beide N—N-Bindungen je durch O überbrückt), aufzu
ist. Die Bildung der Säure aus Bisdiazoessigsäure und NO_2 ist nur e
facher Oxydationsprozeß: $C_2H_2N_4(COOH)_2 + 2NO_2 = 2NO + C_2H$
$(COOH)_2$. Die Salze der zweibasischen Bisazoxyessigsäure sind wie
rot gefärbt. Während die neutralen Salze in wäss. Lsg. beständig sind,
die sauren Salze, wie die freie Säure selbst, in Ggw. von W. in *Hyd*
essigsäure, $\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}>CH.COOH$, über. Diese letztere Säure entsteht
aus Bisazoxyessigsäure und Bisdiazoessigsäure bei der Reduktion
Natriumamalgam. Ihre Ester gehen durch Oxydation mittels H
Diazoessigester über. Beim Erwärmen von Bisazoxyessigsäure
sich in geringer Menge *Bisazoxymethan*, $CH_2<\begin{matrix}N-N\\N-N\end{matrix}>CH_2$ (beide N—N-Bindungen je durch O überbrückt), neben
Erstere Verb. gleicht dem Bisdiazomethan durch ihre Wasserlösli
die neutrale Rk. und das indifferente Verhalten gegen Säure
Basen. Sie ist wenig beständig und schon bei gewöhnlicher T
ratur flüchtig. Die Dämpfe sind purpurrot gefärbt. Bei der Redu
geht das Bisazoxymethan in Bisdiazomethan über. — *Darst. de*
azoxyessigsäure, $C_4H_4O_6N_4$. 20 g trockener, fein verriebener Bis
essigsäure werden unter Eiskühlung mit NO_2 [aus HNO_3 (D. 1,48
As_2O_3] so lange behandelt, bis sich eine Probe des sofort pur
werdenden Präparates in wenig kaltem W. mit carminroter Farbe

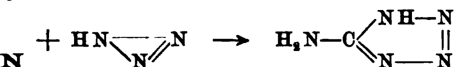
[1]) Ber. 33, 3668—3685. — [2]) Daselbst, S. 58; vgl. vorstehendes R
— [3]) J. pr. Chem. 38, 557; vgl. JB. f. 1888, S. 1734.

klar löst. Zur Entfernung anhaftender Stickoxydverbb. Prod. 2 Tage über Natronkalk im Vakuum. Ausbeute Die Säure bildet ein kristallinisches, purpurrotes 48° sich zers., ohne zu schm. Die Lsg. der Säure in rs. sich bald unter Bildung von Hydrazinessigsäure; NaOH ist dagegen unbegrenzt haltbar. Durch überwird die Bisazoxyessigsäure wiederum zers. *Na-Salz*, che, rote Blättchen. *Ba-Salz*, $Ba . C_4H_2O_6N_4$, orangeag. *Ag-Salz*, $Ag_2C_4H_2O_6N_4$, dunkelgrüner Niederexplodierend. *Bisazoxymethan*, $C_2H_4O_2N_4$, entsteht eute (1 bis 2 Proz der Theorie) beim Erhitzen kleiner is 2 g) Bisazoxyessigsäure, die mit der dreifachen erieben ist, im Sandbade bis zum Auftreten roter limat ist reines *Bisazoxymethan*. Purpurrote Nadeln, her Temperatur sich verflüchtigen, rasch erhitzt bei gNO_3 und $HgCl_2$ schon in der Kälte. *Hydrazin*- $N_2 + {}^1/_2 H_2O$, wird gebildet, wenn man 5 g Bisazoxy-) g W. bei 25 bis 30° digeriert, bis Entfärbung ein- t dann ab und läßt die Säure auskristallisieren: $_4O_2N_2 + 2CO_2 + N_2$. Weißes Kristallmehl. Smp. ers. Beim Erwärmen des *hydrazinessigsauren Silbers*, t CH_3J in Bzl.-Lsg. entsteht *Hydrazinessigsäure*- $_2N_2(CH_3)$, Nadeln aus Bzl. Smp. 102°. *Bsch.*

und A. Vagt. Über das sogenannte Diazoguanidin [1]). Untersuchung wird der Beweis erbracht, daß die *oguanidins* [2]) vielmehr Salze des *Carbamidimidazids*,

. Nach Thiele sollen diese sog. Diazoguanidinsalze

und salpetriger Säure durch echte Diazotierung alog der Bildung von Diazobenzolsalzen aus Anilin. eblich einzige Repräsentant aliphatischer Diazoverbb., din, einen auffallenden Mangel an den bekannten die Verb. schon früher von Hantzsch und Smythe chmaliger Untersuchungen gemacht worden [3]), mit Diazoguanidinsalze weder, wie echte Diazoniumsalze, OH eine basische Verb. von der Zus. der Diazonium- berschüssiger NaOH den Diazotaten entsprechende Mol. Diazoguanidinnitrat und 1 Mol. NaOH bildet icht alkalisch reagierende Substanz, die durch über- bst bei 0° sofort in *Cyanamid* und *Stickstoffwasser*- die ohne Zusatz von NaOH aber bald in *Amido*- *Nitrat* Smp. 174 bis 175° unter Zers.). Gleichzeitig daß Cyanamid und N_3H in wäss. Lsg. langsam :



14, 339—369. — [2]) Daselbst, 270, 1. — [3]) Smythe, 1899.

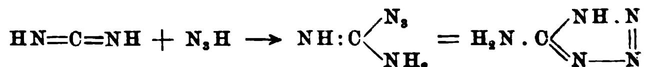
Bei Fortsetzung der Untersuchungen von Smythe kamen Vff. zu eingangs mitgeteilten Resultat, daß die vermeintlichen Diazogua salze tatsächlich Salze des Carbamidimidazids, $C\begin{cases} N\langle{}^{N}_{N}\text{ (N=N)} \\ =NH \\ NH_2.HX \end{cases}$ sind sog. Diazoguanidin gehört aber der Klasse der Azide an, von de infolge der Anwesenheit der basischen Amidingruppe, C(:NH durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, abweicht. Es entsteht, w Azide, nach Curtius, indem die Gruppe $NH.NH_2$ in den N_3 übergeht. $HN:C<^{NH.NH_2}_{NH_2.HX} + NO_2H = HN:C<^{N_3}_{NH_2}$. W den Säureaziden spaltet das freie Carbamidimidazid durch NaOI verd. Säuren den N_3-Ring als N_3H ab. Eine vollkommene An zwischen dem Carbamidimidazid und dem Carbaminsäureazid ergil daraus, daß beide Verbb. beim Behandeln mit $SnCl_2$ und H_2S N abspalten und Harnstoff bzw. Guanidin liefern. Ferner wi sog. Diazoguanidin durch NaOH intramol. in Cyanamid und N_3 spalten, während Carbaminsäureazid primär in Cyansäure und N_3 fällt, so daß bei beiden Aziden ein H-At. an die N_3-Gruppe geht rend der Rest primär Carbimid (tautomer mit Cyansäure) bzw. diimid (tautomer mit Cyanamid) bildet nach den Gleichungen:



$$N_3.C\lessgtr^{O}_{NH_2} \longrightarrow N_3H + C\leqq^{O}_{NH} \quad \text{und} \quad N_3.C\lessgtr^{NH}_{NH_2} \longrightarrow N_3H + C\leqq$$

Bei beiden Aziden erfolgt diese Spaltung auch schon durch AgNO in Übereinstimmung damit erwies sich das vermeintliche Carl säureazidsilber von Thiele, N_3CONAg_2, als ein Gemisch von stoffsilber und cyansaurem Silber. Die Analogie beider Azide geht aus ihren Synthesen, ausgehend vom N_3H, hervor. Aus N_3H und säure bildet sich direkt Carbaminsäureazid, $CO:NH + N_3H = CO<$

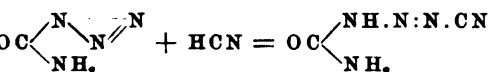
Da sich nun Carbamidimidazid ziemlich schnell in das Amidot umsetzt, so wird bei der Synthese des Carbamidimidazids aus N_3 Cyanamid auch analog der obigen Bildung des Carbaminsäu zuerst Carbamidimidazid und aus diesem erst sekundär Amidot entstehen:



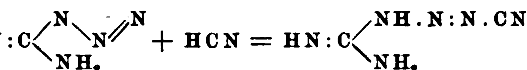
$$HN{=}C{=}NH + N_3H \longrightarrow NH:C<^{N_3}_{NH_2} = H_2N.C<^{NH.N}_{N—N}$$

Der ganze Unterschied der beiden Rkk. beruht nur darin, daß aus vorläufig nicht ermittelter Ursache — das Carbaminsäureazi zu Oxytetrazol isomeriert. Nur eine Rk. schien zugunsten der formel zu sprechen: die Überführung des sog. Diazoguanidin durch KCN in das Diazoguanidincyanid. Indessen hat sich daß diese Rk. durchaus nicht allein für Diazoniumsalze charakte ist, sondern, daß sie merkwürdigerweise auch manchen echten, scheinlich aber nur aliphatischen Aziden und gerade dem Car säureazid zukommt, welches dem Carbamidimidazid am nächst wandt ist. Dieses Azid liefert, wenn auch nicht gerade glatt, m ebenfalls eine echte aliphatische Diazoverb. — das *Harnstoffaz*

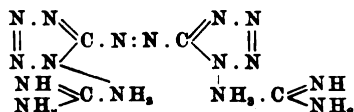
thylcyantriazen), $H_2N.CO.NH.N:N.CN$, welches dem
ıcyanid bzw. Guanidinazocyanid sehr ähnlich ist. In diesem
Aufspaltung des Azidringes durch KCN anzunehmen:



Weise wird auch das sog. Diazoguanidincyanid als Carb-
in das echte Guanidinazocyanid übergehen können:

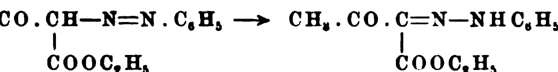


uch die einzige Stütze für die Thielesche Diazoformel
rund obiger Feststellungen ist auch das *Azotetrazoldiazo-*
ieles[1]) als *Azotetrazolcarbamidimidazid* aufzufassen und
ende Formel zuzuerkennen:

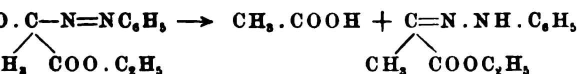


Bsch.

berg. Diazocoffeïn[2]). — Diejenigen aliphatischen Amine,
aupt Diazoderivate geben, haben die Amidogruppe an ein
sekundäres C-At. gebunden. Ihr Hauptunterschied den
en Verbb. der aromatischen Reihe gegenüber ist der, daß
b. nicht mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen, wie
romatischen Diazoverbb., kuppeln. Die Diazoverbb. hetero-
nine, bei denen die Diazogruppe an ein tertiäres C-Atom
zeigen dagegen wie die aromatischen, die Fähigkeit, mit
l Aminen zu kuppeln. Vf. hat nun das Amidocoffeïn,
Gruppe auch an ein tertiäres C-Atom gebunden ist,
zotierbarkeit untersucht. Das *Diazocoffeïn* ist sehr un-
uppelt aber leicht z. B. mit Phenolen unter Bildung
er Diazofarbstoffe. Daß bei der Diazotierung der Coffeïn-
geblieben ist, wird bewiesen durch Reduktion der Azo-
s $SnCl_2$, wobei wieder Amidocoffeïn regeneriert wird.
uppelt ferner auch mit Acetessigester, Acetessigsäure und
gen, mit Nitroäthan, Nitropropan usw. Diese Prodd. sind
erbb. aufzufassen, sondern als *Hydrazone*, deren Bildung
Umlagerung zurückzuführen ist:

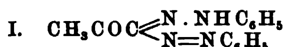


ierten Acetessigestern kommt es sogar zur Spaltung:

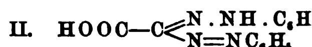


Chem. 303, 61; vgl. JB. f. 1897, S. 2321. — [2]) Amer. Chem.

In bestimmten Fällen kann in solche Verbb. ein zweites Diazomol geführt werden, und zwar entsteht aus Acetessigester je nach den ständen entweder *Acetylformacyl* (I) oder *Formacylameisensäureeste*



I. $CH_3COC{<}{N.NHC_6H_5 \atop N{=}NC_6H_5}$



II. $HOOC{-}C{<}{N.NH.C_6H \atop N{=}NC_6H_5}$

Der Körper, welcher aus Diazocoffeïn und Acetessigester entsteht spricht aber nicht den Formacylverbb., sondern ist ein Diazok $CH_3.CO.C(N{=}N.C_8H_9N_4O_2)_2.COOH$. Auch bei den alkylierten essigestern entstehen Diazoverbb., aber unter Abspaltung der A gruppe. Daß keine Formacylverbb. entstehen, folgt aus dem Verl der Nitroparaffinderivate. Hier entstehen bekanntlich, wenn der tritt der Diazogruppe an einem sekundären C-Atom stattgefunden Hydrazone, z. B. aus Nitromethan ${NO_2 \atop CH_3}{>}C = N.NHC_6H_5$. I der Eintritt an einem tertiären C-Atom statt, so entstehen Diazov z. B. aus Nitropropan ${CH_3 \atop CH_3}{>}C{<}{NO_2 \atop N{=}C_6H_5}$, während, wenn diese einem primären C-Atom, z. B. beim Nitromethan, vor sich geht, Forn verbb. entstehen, z. B. $NO_2.C{<}{N.NHC_6H_5 \atop N{=}NC_6H_5}$. Nun gibt sowohl äthan als auch Nitropropan mit Diazocoffeïn Verbb., die den Acet esterderivaten gleichen; letztere können also auch nicht als Forn verbb. aufgefaßt werden. *Diazocoffeïnchlorid.* Man löst Amidoc in der fünffachen Menge HCl (D. = 1,2), kühlt auf — 18° ab und bei — 10° die berechnete Menge Nitrit, in wenig W. gelöst, *Coffeïn-p-azophenol*, $C_8H_9N_4O_2N:NC_6H_4.OH$, entsteht durch mischen in eiskalter Lsg. von Diazocoffeïn und Phenol in W. Nadeln aus Eisessig. Die schwach alkalische Lsg. färbt unge Baumwolle. *Coffeïn-p-azodimethylanilin*, $C_8H_9N_4O_2N:NC_6H_4N($ aus Diazosalzlsg. und Dimethylanilin in Ggw. von Natriuma Lange, dunkelrote Nadeln aus Chlf. Liefert mit $SnCl_2$ *Amidoc* *Coffeïnazo-2, 4-diamidobenzol*, $C_8H_9N_4O_2N:N.C_6H_3(NH_2)_2$. B Kristalle aus Eisessig. Smp. über 285°. *Coffeïnazo-β-naphtol*, C_8H_9N $:N.C_{10}H_6.OH$. Kleine ponceaurote Nadeln aus Eisessig. *Verbi* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2.C{<}{CO.CH_3 \atop COOH}$. 6,5 g Acetessigester werden in lauge aus 3 g KOH in 100 ccm W. gelöst. Nach 24 Stunden eine Diazolsg. aus 10,5 g Amidocoffeïn zu der kalten, schwach gesäuerten und mit 100 Natriumacetat in 300 ccm W. versetzten hinzugefügt. Dunkelblaue Kristalle aus Eisessig oder Chloroform *Verb.* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C{<}{C_3H_7 \atop COOH}$. Entsteht auf gleiche Weise aus pylacetessigester und Diazocoffeïn. Dunkelbraunes Kristallpulver Eisessig. *Verb.* $(C_8H_9N_4O_2N_2)C{<}{C_7H_7 \atop COOH}$, aus Benzylacetessigeste Diazocoffeïn. Dunkle Kristalle aus Ä.-Chlf. *Verb.* $(C_8H_9N_4O$ $C{<}{CH_3 \atop NO_2}$. Eine Lsg. von Diazocoffeïn wird zu einer Lsg. von 1½ Nitroäthan in W. und Kalilauge unter Kühlung hinzugegeben. Tief

Chlf. Smp. 218 bis 219°. *Verb.* $(C_8H_9N_4O_2N_2)_2C<^{C_2H_5}_{NO_2}$, in und Nitropropan. Tiefblaue Kristalle mit Metallglanz Smp. 237 bis 238°. *Bsch.*

-, Antimonverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

heil und A. van Haaren. Phosphorquecksilber und erbindungen [1]). — Vff. fanden bei der versuchten Darst. *quecksilber* durch Einw. von PH_3 auf $HgCl_2$, daß je nach PH_3 und der $HgCl_2$-Lsg. entweder der Rosesche *Körper* [2]), $Cl_2)_2 . 3 H_2O$, oder eine, ein schweres dunkelbraunes Pulver erb., $P_2Hg_5O_4$, entsteht, deren Natur noch nicht aufgeklärt *cksilberphosphid*, P_2Hg_3, wurde demnach nach den Anlanger [3]) dargestellt, bei der Einw. von Jodalkylen auf dasaber nicht die erwarteten, den Hexaalkyldiarsoniumverbb. [4]) n hexaalkylierten Diphosphoniumverbb., sondern Tetraiumverbb. erhalten. *Phosphorquecksilber*, P_2Hg_3, aus P_2J_4 chweres, braunes Pulver. *Tetraäthylphosphoniumquecksilber*-$)_4J . 2 HgJ_2$, mittels Jodäthyls, kleine, gelbe Nadeln oder hen aus Aceton-A., unl. in W. und Ä., schwer l. in A., ll. Smp. 117°. *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd*, $P(C_2H_5)_4OH$, $_2$-Doppelsalz und AgOH, kristallinische Masse. *Tetraumchlorid*, $P(C_2H_5)_4Cl$, hygroskopische Kristallmasse. *phoniumquecksilberchlorid*, $P(C_2H_5)_4Cl . 2 HgCl_2$, weiße in sd. W. und A., fast unl. in Ä., Smp. 130°. *Tetraumgoldchlorid*, $P(C_2H_5)_4Cl . AuCl_3$, fast würfelförmige A. und schöne goldglänzende Nadeln aus W., Smp. 179°. *phoniumplatinchlorid*, $[P(C_2H_5)_4Cl]_2 . PtCl_4$, wohlausgebilaus W., schwer l. in A., unl. in Ä., schm. noch nicht bei *ethylphosphoniumquecksilberjodid*, $P(CH_3)_4J . 2 HgJ_2$, mittels rbe, gelbe, prismatische Kristalle aus A., Smp. 172°. *Tetraniumquecksilberchlorid*, $P(CH_3)_4Cl . 2 HgCl_2$, weiße Nadeln sd. W., wl. in A., unl. in Ä., Smp. 249°. *Tetramethylatinchlorid*, $[P(CH_3)_4Cl]_2 . PtCl_4$, kleine, gelbe Oktaëder in A. und Ä., schm. noch nicht bei 260°. *Tetramethylldchlorid*, $P(CH_3)_4Cl . AuCl_3$, gelbe Nadeln aus W., schm. i 260°. Die Einw.-Prodd. von n-Propyl- und Allyljodid uecksilber wurden nur in öligem Zustande erhalten. *Wt.*

heil und E. Mannheim. Einwirkung von Antimonf Methyljodid und Propyljodid [5]). — Vff. stellten durch timonquecksilber auf Äthyljodid bzw. Propyljodid Tetratrapropylstiboniumverbb. dar, die sich als völlig identisch oewig und Schweizer [6]) aus Jodalkyl und Quecksilber-

---

harm. **238**, 28—42. — [2]) Pogg. Ann. **40**, 75. — [3]) Compt. rend. 1892, S. 816 f. — [4]) Siehe Partheil, Amort und Gronover, **37**, 121; JB. f. 1899, S. 500. — [5]) Arch. Pharm. **238**, 173—184. m. **75**, 315, 338; **97**, 322; vgl. JB. f. 1850, S. 470.

antimonid gewonnenen Tetraäthylstiboniumderivaten erwiesen. *äthylstiboniumquecksilberjodid*, $Sb(C_2H_5)_4J \cdot HgJ_2$, weißlich gelbe Kr aus A., unl. in W. und Ä., schwer l. in kaltem A., ll. in sd. A Aceton, Smp. 93 bis 95°. *Tetraäthylstiboniumchlorid*, Sb(C₂H kleine, farblose, äußerst hygroskopische Kristalle von der Form des salzes. *Tetraäthylstiboniumjodid*, $Sb(C_2H_5)_4J \cdot H_2O$, weiße, glän lange Nadeln, ll. in W. und A., sehr schwer l. in Ä. *Tetra stiboniumquecksilberchlorid*, $Sb(C_2H_5)_4Cl \cdot 4\,HgCl_2$, kleine weiße eder aus W., ll. in A. und Aceton, unl. in Ä., Smp. 141 bis 142°. *äthylstiboniumgoldchlorid*, $Sb(C_2H_5)_4Cl \cdot AuCl_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$, gelbe, förmige, sich häufig zu Blättchen aneinander lagernde Kristalle, l. und Aceton, unl. in W. und Ä., Smp. 178°. *Tetraäthylstiboniump chlorid*, $[Sb(C_2H_5)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$, prächtige, große, gelbrote Oktaëd HCl-haltigem W., schwerl. in kaltem W. und A., ll. in sd. W Aceton, unl. in Ä., zers. sich bei 141°. *Tetrapropylstiboniumqueck jodid*, $Sb(C_3H_7)_4J \cdot HgJ_2$, glänzende, gelbe, säulenförmige Krista in Aceton, unl. in Ä. und W., Smp. 103,5°. *Tetrapropylstibo hydroxyd*, $Sb(C_3H_7)_4OH$, stark hygroskopische, widerwärtig riec an der Luft schnell CO_2 anziehende Masse. *Tetrapropylstibonium silberchlorid*, $Sb(C_3H_7)_4Cl \cdot HgCl_2$, kleine, weiße, lange, seideglän Nädelchen aus W., ll. in A. und Aceton, fast unl. in Ä., Smp. 1 121°. *Tetrapropylstiboniumgoldchlorid*, $Sb(C_3H_7)_4Cl \cdot AuCl_3$, s gelbe, lange, sehr feine Nädelchen aus 80%igem A., sll. in Aceton und sd. A., sehr schwerl. in Ä., Smp. 98°. *Tetrapropylstibo platinchlorid*, $[Sb(C_3H_7)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$, derbe gelbrote, oktaëdrische Kr aus HCl-haltigem W., ll. in sd. W., A. und Aceton, so gut wie Ä., Smp. 133° unter Zers. *Tetrapropylstiboniumpikrat*, Sb(C₃ $\cdot C_6H_2(NO_2)_3$, kleine, gelbe, nadelförmige Kristalle aus 20%ig l. in Aceton, ll. in W., A., Ä. in der Wärme, Smp. 67,5°.

Arthur Lachman. Die Darstellung von Zinkäthyl[1]. — wies nach, daß die von Simonovitsch[2] angegebene Method Darst. von *Zinkäthyl* gegenüber der von ihm[3] veröffentlichten Vorteile bietet.

K. A. Hofmann. Über das Mercarbid, $C_2Hg_6O_4H_2$[4]. — nennt *Mercarbide* alle Verbb., welche eine oder mehrere, vollko durch 3 Hg-Atome substituierte Methylgruppen enthalten. Die schon von ihm[5] beschriebene *Base* $C_2Hg_6O_4H_2$ ist demnach das *carbid des Äthans*. Sie wurde als Endprod. der Einw. von g HgO und etwas wäss. Alkali auf Acetaldehyd, Äthyl-, Propyl-, Amyl-A., Cellulose, Stärke und Rohrzucker erhalten. Sie besitz besonders ausgeprägte Eigenschaften, eine außerordentliche Best keit gegen wäss. Reagenzien, eine ausgesprochene Basennatur u Fähigkeit, bei höherer Temperatur äußert heftig zu explodieren. Jodäthyl wird sie in äth. Lsg. in das *Jodid*, $C_2Hg_6J_6$, übergeführ gibt beim Erhitzen mit starker HCl das *Chlorid*, $C_2Hg_6Cl_6$, da

---

[1]) Amer. Chem. J. **24**, 31—39. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 3 Chem. Centr. **70**, I, 1066 (Ref.); JB. f. 1899, S. 6. — [3]) Amer. Chem. 410; JB. f. 1897, S. 1719. — [4]) Ber. **33**, 1328—1339. — [5]) Ber. **31**, 190 f. 1898, S. 1537.

eln mit 10%iger HCl bei Zimmertemperatur das *Chlorid*, Mit $HClO_4$ entsteht das *Perchlorat*, $C_2Hg_6O_2(ClO_4)_2$. $C_2Hg_6O_2Cl_2$ lieferte beim Behandeln mit einer Lsg. von mmoniakwasser die *Verb.* $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2Cl_2$, gelbstichig r, und das *Nitrat*, $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$, beim Behandeln mit n NH_4NO_3 in Ammoniakwasser die Verb. $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2$ KCN liefert das Mercarbid das *Cyanid*, $C_2Hg_4(CN)_2$, andeln mit H_2S die Verb. $C_2Hg_4S_2H_2$ und mit HCl die Cl_4H_2 gibt. Letztere bildet farblose, rechteckige Blätter, Ä., Smp. 173°, und gibt mit JK ein *Jodid*, feine, weiße it H_2S ein *Sulfid*, weiße Kristalle. *Wt.*

n Jackson Pope und Stanley John Peachey. Asym- tisch-aktive Zinnverbindungen. d-Methyläthyl-n-propyl- orläufige Mitteilung [1]). — Nach den Untersuchungen der ch Sn-Verbb. von dem Typus SnX'X''X'''X^IV, in welchen r verschiedene Gruppen gebunden ist, aus dem Trimethyl- rch folgende Rkk. erhalten: 1. $2\,Sn(CH_3)_3J + Zn(C_2H_5)_2$ $)_3(C_2H_5) + ZnJ_2$. 2. $Sn(CH_3)_3(C_2H_5) + J_2 = Sn(CH_3)_2$ H_3J. 3. $2\,Sn(CH_3)_2(C_2H_5)J + Zn(C_3H_7)_2 = 2\,Sn(CH_3)_2$ $) + ZnJ_2$. 4. $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7) + J_2 = Sn(CH_3)$ $)J + CH_3J$. Das Endprod. dieser Rkk. ist das äußerlich *Methyläthyl-n-propylzinnjodid*, $(CH_3)(C_2H_5)Sn(C_3H_7).J$, es Öl, fast unl. in W., Sdp. 270°, liefert beim Eindampfen . von Silber-d-camphersulfonat *d-Methyläthyl-n-propylzinn- fonat*, $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_{10}H_{15}OSO_3)$, glänzende, vier- schwer l. in kaltem W., Smp. 125 bis 126°. Aus den Mutter- Salzes ein linksdrehendes Salz zu gewinnen, gelang nicht, Umwandlung der l-Base in die d-Base durch fortgesetzte g beruht. Daraus, daß vierwertige, asymmetrische Sn-Verbb. rphen Konfigurationen mit optischer Aktivität existieren Vff. gezeigt, folgt, daß die Raumkonfiguration der vier- Verbb. dem für die C-Verbb. bewiesenen tetraëdrischen chen muß. Da auch bewiesen ist, daß asymmetrische fünf- erbb. optische Aktivität zeigen, so müssen alle enantio- bb. optisch-aktiv sein. Höchstwahrscheinlich sind, da das der Gruppe IV des periodischen Systems, das Nichtmetall as Endglied dieser Reihe, das Metall Sn, in ihren asym- Verbb. optische Aktivität zeigen, alle zwischen beiden emente dieser Gruppe ebenfalls befähigt, als Centren ivität zu wirken, und ebenso auch, da es für den N be- e Elemente der Gruppe V. *Wt.*

m Jackson Pope und Stanley John Peachey. Die g optisch-aktiver Zinnverbindungen. *d-Methyläthylpropyl- mphersulfonat* [2]). — Vff. zeigten, daß, ebenso wie bei dem von Methyläthyl-n-propylzinnjodid mit einer wäss. Lsg. von hersulfonat nur das d-Methyläthylpropylzinn-d-campher- nnen wird, auch bei dem Eindampfen von äußerlich kom- ethyläthyl-n-propylzinnjodid mit Silber-d-α-bromcampher-

---

News **81**, 115. — [2]) Daselbst, S. 261—262.

sulfonat in wäss. Lsg. stets nur das *d-Methyläthyl-n-propylzinn-d-α-camphersulfonat*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn(C_{10}H_{14}BrOSO_3)$, erhalten farblose Tafeln aus Aceton, Smp. 194 bis 197°. Das d-Camphersu und das d-Bromcamphersulfonat zeigen also beide das gleiche Verl welches für die Raumkonfiguration der vierwertigen S-Verbb. u die Darst. solcher Verbb., die ihre optische Aktivität dem metrischen N-Atom verdanken, von großer Wichtigkeit ist.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Oechsner de Coninck. Betrachtungen über die Isomerie aromatischen Reihe [1]). — Durch frühere Untersuchungen hat si geben, daß von den isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren j einander ähnlich sind. In vorliegender Abhandlung stellt Vf. die und Smpp. einer Reihe von o-, m- und p-Verbb., z. B. Halogen Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Diphenole, Halogen Oxysäuren, zusammen und erläutert, daß zuweilen die o-Ver m-Verb., oft auch die p-Verb. der o-Verb. oder der m-Verb. ähnli Analoge Beziehungen ergeben sich auch bei vergleichender Betrac der Dichte, Lösungswärme, Bildungswärme und chemischen Rk o-, m-, und p-Verbb. *B*

H. Rey. Zahlenstudien in der Naphtalinreihe [2]). — Vf. ber an der Hand einer Tabelle, wie viele Substitutionsprodd. des Napl (Mono- bis Octosubstitutionsprodd.) möglich sind, und kommt z Schluß, daß sich 10 766 600 verschiedene Naphtalinderivate erre lassen, von denen heute kaum $^1/_{100}$ Proz. bekannt sind. *B*

H. Kauffmann. Isomeriezahlen beim Naphtalin [3]). — Di Rey [4]) angegebene Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinde ist schon früher von Fulda [5]) mit geringen Abänderungen durchg worden. Damals berichtete auch der Vf. in der Soc. de Chimie z über diese Berechnungsmethode, und im Jahre dieses Berichtes dasselbe Thema nochmals behandelt [6]). Wenn $F(n)$ eine Funkti n ist, die die Eigenschaft hat, für jeden nicht ganzzahligen oder positiven Wert von $n = \infty$ zu werden, so wird für jeden ganzza oder positiven Wert von n dann:

$$F(n) = n\,(n-1)\,(n-2)\,(n-3)\ldots 3.2.1 = n!$$

Bezeichnet man durch die Buchstaben A, B, C usw. beliebige einw Atome oder Radikale, mit n_h die Anzahl der H-Atome, mit n_a di

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 20, 136—144. — [2]) Ber. 33, 1910—191 Kauffmann, nachstehendes Referat. — [3]) Ber. 33, 2131—2134. — 33, 1900—1917; vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Vgl. Noelting, Monit. s [4] 8, I, 178; vgl. JB. f. 1894, S. 1255. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. S. 209; vgl. nachstehendes Referat.

ie der *B* usw., so kann man die Zahl *Z* der isomeren
n der Formel $C_{10}H_{n_h}A_{n_a}B_{n_b}\ldots$ leicht berechnen.

$$\frac{8!}{(n_a) \cdot F(n_b) \ldots} + {}^3/_4 \frac{4!}{F\left(\frac{n_h}{2}\right) \cdot F\left(\frac{n_a}{2}\right) \cdot F\left(\frac{n_b}{2}\right) \ldots}.$$

r Formel läßt sich auf rein mathematischem Wege
en den verschiedenen Argumenten *n* besteht natür-
$_h + n_a + n_b \cdots = 8$. An Beispielen wird der Ge-
erläutert. Die sich aus der Formel ergebenden
t denen nach **Rey** überein. Außer den eben be-
zahlen hat **Rey** noch andere Zahlen berechnet, und
he angeben, wieviel verschiedene Substitutionsprodd.
n Fall, daß acht verschiedene Elemente oder Atom-
r betreffenden Substitution beteiligen können. Die
itutionsprodd., welche **Rey** fälschlich als Isomerie
nannt. Für den Faktor Z'/Z erhält man:

$$\frac{8!}{\ldots n_2!\, n_3! \ldots (8 - n_1 - n_2 - n_3 - \cdots)!}.$$

ei der Bestimmung der *n* nicht mitzuzählen. Diese
en Zahlen, wie **Rey** sie errechnet hat. Mit Hilfe
lassen sich auch andere Isomeriezahlen, z. B. die
Verbb. mit offener Kette berechnen. *Bsch.*

ann. Einige noch wenig berücksichtigte Schluß-
Atomtheorie [1]). — Der Inhalt deckt sich im wesent-
en der Arbeit „Isomeriezahlen beim *Naphtalin*“ [2]).
in der genannten Arbeit gegebenen Formel wird
läutert. *Tr.*

inger. Über die Dampfspannungen einer Reihe
. — Vf. hat mittels einer statischen Methode unter
Konovalow [4]) verwendeten App. die Dampftensionen
serstoffe: *Benzol*, *Hexylen*, *Hexan*, *Toluol*, *Octan*,
-*Xylol*, *Isopropylbenzol*, *Propylbenzol*, *Diamyl*, *Iso-*
mol, *Cymol*, *Mesitylen* ermittelt. Dieselben wurden
dann bei fallender Temperatur bestimmt. Die Be-
nnerhalb 0° und Sdp. der geprüften Substanz. Vf.
Grund seiner umfangreichen Untersuchung folgende
Differenz der Siedetemperaturen gleichen Druckes
r einer homologen Reihe nimmt mit dem Druck
Eintritt von CH_3 erzeugte Siedetemperaturerhöhung
ken größer als bei niederen. Eine Ausnahme bildet
zol und Isobutylbenzol. 2. Die Prodd. der um einen
den zu vergrößernden Differenzen der Siedepunkts-
um einen anderen konstanten Summanden zu ver-
nd sämtlich gleich groß. 3. Die Dampfspannungs-
ger Substanzen verlaufen stets so, daß die Differenzen

v. Chem. 1900, S. 209. — [2]) Ber. **33**, 2131; vgl. vorstehen-
schr. physik. Chem. **34**, 257—289. — [4]) Wied. Ann. **14**.

der Siedetemperaturerhöhungen für gleiche Druckzunahme eine g seitige Hyperbel bilden. 4. Je höher der Druck, je mehr nähern die Homologen dem Daltonschen Gesetz, und zwar um so meh höher sie in der homologen Reihe stehen. 5. Unter der letztgena Bedingung werden die Scheitelwände kleiner, und die Hyperbeln n sich 2 Geraden. 6. Die Differenzen je zweier durch Eintritt von bei gleichem Druck erzeugten Temperaturerhöhungen homologer stanzen bilden arithmetische Reihen, die mit dem Druck zu- ode nehmen. 7. Entstehen höhere homologe Glieder durch Verläng oder Verzweigung der Seitenketten des Bzls., so ist die Siedetemper erhöhung für CH_2 um so geringer, je größer das Mol.-Gew. berei Der Satz gilt auch, wenn der Benzolring fehlt. 8. Entstehen hom Verbb. durch Anfügen gleicher Radikale an den Benzolkern, so sin hierdurch erzeugten Siedetemperaturerhöhungen gleichen Druckes n gleich. Sie nehmen ab mit dem Druck. 9. Bei Ortsisomeren des sd. diejenigen am höchsten, bei denen die Substituenten am näc beieinander liegen (symmetrische Verbb. haben den niedrigsten Wie für den Normaldruck, gilt dies auch für alle niedrigeren Dr 10. Alle Sätze und Regeln, die für die Normalsiedetemperatur iso Verbb. gelten, bleiben für die Siedetemperaturen aller niederen D richtig. Die Temperaturerhöhungen nähern sich in ihrem Verh mit zunehmendem Druck dem Daltonschen Gesetze. 11. Bei iso Verbb. sind bei allen Drucken die aromatischen schwerer flücht die Methanverbb., von diesen wieder die gesättigteren, von ers die am meisten Seitenketten haben.

B. Woringer. Eine Erwiderung zu Herrn A. Winkelm Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Dampfspannungen einer von Benzolkörpern [1]). — Vf. antwortet auf die Arbeit von Wi mann [2]) und hat nichts Besonderes gegen die Einwendungen de nannten Autors anzuführen. Nach Vf. könne man wohl von Winkelmannschen Gesetz reden, doch sei es kein selbständiges G sondern bestehe nur in Verb. mit dem Koppschen Gesetze, aus de Beziehungen abgeleitet sind. Nach Winkelmann bilden die temperaturdifferenzen homologer Substanzen eine arithmetische Reih

A. Winkelmann. Zu der Arbeit des Herrn B. Woringer: die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern [3]). — In d wähnten Arbeit behandelt Woringer [4]) das Daltonsche und Kop Gesetz, sowie eine Beziehung, die Vf. aus dem letzteren Gesetz abg hatte. Da die Arbeit Woringers den Eindruck hervorrufen k als wenn Vf. diese abgeleitete Beziehung als dem Koppschen G gleichwertig angesehen habe oder die aufgestellte Beziehung nicht r sei, so entwickelt Vf. von neuem als Gegenbeweis seine früheren legungen.

John Theodore Hewitt. Über die Beziehung zwischen der stitution und der Fluorescenz einiger Substanzen [5]). — Vf. nimm fluorescierenden Körpern an, daß sie eine doppelt symmetrische T

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 35, 723—724. — [2]) Daselbst, S. 480 nachstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 35, 480—482. — selbst, 34, 257; vgl. diesen JB., S. 923. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 34,

ın. Körper mit weniger stark ausgeprägter Fluorescenz dings auch nur eine einfache Tautomerie zeigen. Eine le Substanz soll nach Vf. in 2 Modifikationen existenzfähig einen Form soll sie Energie aufnehmen und dieselbe mit Wellenlänge in anderer Form abgeben. Von Farbstoffen eser Arbeit diejenigen aus der Gruppe des Fluoresceïns, des ethanoxyds, des Acridins, des Paradiazins, des Oxazins und Anthracens und des Anthrachinons berücksichtigt. Als seiner Theorie, die mit den Tatsachen im Einklang steht, en zu unterscheiden: 1. Substanzen von der nötigen Kon- aber keine Fluorescenz zeigen, 2. fluorescierende Substanzen, doppelt symmetrische tautomere Struktur nicht zukommt. alle ist es möglich, daß Energie von solcher Wellenlänge ird, die nicht im sichtbaren Spektrum liegt. Zweitens kann re Tautomerie ins Spiel kommen und die Tautomerie, welche verursacht, decken. Ein solcher Fall könnte beim Tetra- ïn vorliegen, das sich in Alkalien ohne Fluorescenz auflöst essen Lsgg. wahrscheinlich ein Übergang der Nitro- in die pe anzunehmen. Die Möglichkeit einer Tautomerie, wie orescëin gezeigt wird, ist dadurch ausgeschlossen und die ufgehoben. Daß nicht tautomere Körper Fluorescenz zeigen, lie Ggw. fremder Substanzen zurückzuführen. Bei Oxazinen ichkeit der Tautomerie ganz ausgeschlossen, Rosinduline stark und besitzen keine symmetrische Struktur. Vielleicht Fluorescenz der letzteren Verbb. durch eine hohe Reaktions- eit zwischen den 2 Formen erklären. Ein gleiches gilt ür die Fluorescenz des 3-Aminochinoxalins und des Um- Die Muttersubstanzen dieser beiden Körper fluorescieren nnen auch nicht tautomer aufgefaßt werden. *Tr.*

ffmann. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. [1]). — Das Ringsystem des Bzls. zeigt bekanntlich einen edenen Charakter und eine stets wechselnde Reaktions- nach der Natur und Stellung der mit den 6 Ring-C-Atomen Atome und Atomgruppen. Dieser Wechsel im Verhalten rivate kann zu der Annahme führen, daß der Benzolring und Zahl der Substituenten sich in verschiedenen Zuständen ie Dämpfe gewisser Benzolverbb., welche unter höheren ar unter Luftdruck Teslaströmen ausgesetzt werden, bleiben dunkel, wogegen einige wieder unter diesen Bedingungen *ungen* geben, die nach Ansicht des Vfs. einen ausgeprägt Charakter besitzen. Die Farbe dieser Lichterscheinungen gsten violett, und die Substanzen, welche beim Leuchten ufweisen, lassen sich ungezwungen in eine chemische Gruppe e Benzolringe befinden sich in diesen leuchtenden Verbb. des Vfs. in einem eigenartig lockeren Zustande, in welchem sind, in Ringe von chinonartiger Struktur überzugehen. nd nennt Vf. einstweilen den *X-Zustand*. Benzol und seine

33, 1725—1742; vgl. auch Zeitschr. physik. Chem. 26, 719; 27,

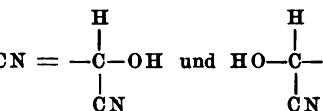
Homologen den Teslaströmen ausgesetzt, leuchten nicht oder sehr sch dagegen findet ein Leuchten statt bei allen Kohlenwasserstoffen mehrere unmittelbar miteinander verkettete Benzolringe enthalten, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Chrysen und Dipl Phenole mit nur einer OH-Gruppe befinden sich nicht im X-Zust wohl aber solche mit mehreren OH-Gruppen. Alkylierte Phenole leu stärker. Noch entschiedener als die OH-Gruppe wirkt die NH_2-Gr Alle aromatischen Amine leuchten, alkylierte stärker als solche mit NH_2-Gruppe. Acetyl-, Benzyliden-, Nitro-, Carboxylgruppen, die Halogene Cl und Br verringern das Leuchtvermögen der leuc den Verbb., entfernen also dieselben von ihrem X-Zustande. Kehrı ist bei rein chemischen Betrachtungen zu einem ähnlichen Schlu kommen, indem er fand, daß negative Substituenten die Tenden Chinonbildung verringern. Chinone und gefärbte Benzolderivate leu nicht, Auxochrome verstärken das Leuchtvermögen, Chromo schwächen es ab. Leukoverbb. leuchten. *B*

W. N. Hartley und J. Dobbie. Ultraviolette Absorptionssp einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette. II. Teil methylpyrazin, Hexamethylen und Tetrahydrobenzol[1]). — Das *2,* *methylpyrazin*, $N\lessgtr\begin{matrix}C(CH_3).CH\\CH:C(CH_3)\end{matrix}\gtrless N$, besitzt ein Spektrum, desse sorptionsband sowohl breiter als auch beständiger ist als das des Py Aus der Analogie zwischen der Konstitution dieser Substanz un des Pyridins ließ sich dies voraussehen. Der Hauptgrund, weshal Dimethylpyrazin in den Bereich der Untersuchung gezogen wurd in der Tatsache, daß, während Pyridin eine –C:N–-Gruppe im B kern enthält, Dimethylpyrazin deren zwei besitzt, während i Cyanursäure, wenn die vorgeschlagene Formel für die Säure un Ester richtig ist, die –C:N–-Gruppe sogar dreimal enthalten muß. Demgemäß sollte man erwarten, daß Cyanursäure ein stark sorptionsband zeigen müßte, noch intensiver als beim Pyrazin. ist aber nach Hartley[2]) nicht der Fall, weshalb er in der Cyanu dreimal die Gruppe $\begin{matrix}-N.\dot{C}:O\\|\\H\end{matrix}$ annimmt. — Es wurden ferner Probe *Hexamethylen* und *Tetrahydrobenzol* untersucht und gefunden, daß viel stärker diaktinisch sind als Bzl. und unterschiedliche Abso überhaupt nicht zeigen. Diese Ergebnisse erhärten die Schlußfolg die bereits früher aus der Untersuchung solcher Substanzen ge wurde, daß nämlich mit der Reduktion des Benzolringes die Subst nicht durch Absorptionsbänder charakterisiert werden können, so durch kontinuierliche Spektra, was auf weniger feste Bindung zwi Kohlenstoff und Kohlenstoff oder zwischen Kohlenstoff und Stic hindeutet. *B.*

J. B. Cohen und C. E. Whiteley. Versuche, optisch- Substanzen aus optisch-inaktiven zu erzeugen[3]). — Nach Fis kann bei der Synthese eines Zuckers aus einem anderen durch Ad

[1]) Chem. Soc. J. 77, 846—850. — [2]) Proc. Chem. Soc. 15, 46; vg f. 1899, S. 1452. — [3]) Chem. News 82, 313—314.

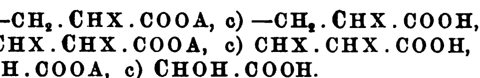
re Glied ein neues asymmetrisches C-Atom
ıng von zwei stereoisomeren Verbb. Gelegen-



sind optische Antipoden; es brauchen aber
e Isomere, vor allem nicht immer in gleichen
tstehen. Fischer fand, daß Glucose zwei
ichen Mengenverhältnissen bildet, während
der beiden möglichen Cyanhydrine erzeugt
Mol. als Ganzes muß also auf die Raum-
ten asymmetrischen —C—-Gruppe einen Ein-
eispielen ist es nun unmöglich, den Einfluß
tive Teil des ursprünglichen Mol. auf die
e ausübt, da letztere vom Mol. nicht ab-
a die Bildung aktiver Substanzen im Orga-
keit nach auf die Abspaltung derselben aus
n zurückzuführen ist, so wollten Vff. ver-
risches C-Atom in einer schon aktiven Sub-
die ursprüngliche aktive Gruppe dann ab-
ten sich Rkk. wie Reduktion, Bromierung
tern ungesättigter Säuren mit aktiven Alko-
etonsäureestern eines aktiven Alkohols, wo-
trennbar ist. Die Rkk. können folgender-
ellt werden, wobei X ein Atom oder eine
las aktive Alkyl oder Aryl und **C** das neue
tellt:

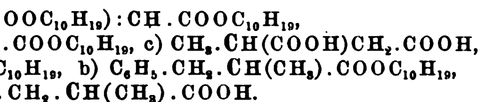
–CH_2.CHX.COOA, c) —CH_2.CHX.COOH,
HX.CHX.COOA, c) CHX.CHX.COOH,
H.COOA, c) CHOH.COOH.

duktion des *Menthylesters der Mesaconsäure*
hlt:

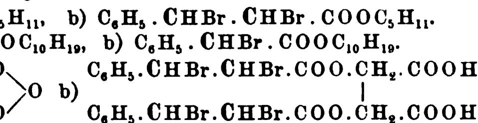


OO$C_{10}H_{19}$):CH.COO$C_{10}H_{19}$,
.COO$C_{10}H_{19}$, c) CH_3.CH(COOH)CH_2.COOH,
$C_{10}H_{19}$, b) C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).COO$C_{10}H_{19}$,
CH_2.CH(CH_3).COOH.

omderivate der Zimtsäureamyl- und -menthyl-
dizimtsäureesters dargestellt und die Einw.
f die Dibromverbb., sowie die des Natrium-
thylester studiert:



H_{11}, b) C_6H_5.CHBr.CHBr.COOC_5H_{11}.
O$C_{10}H_{19}$, b) C_6H_5.CHBr.COO$C_{10}H_{19}$.



C_6H_5.CHBr.CHBr.COO.CH_2.COOH
O b) |
C_6H_5.CHBr.CHBr.COO.CH_2.COOH

oduktion des *Brenztraubensäurementhylesters*



H_{19}, b) CH_3.CH.OH.COO$C_{10}H_{19}$,
H_3.CH.OH.COOH

Die Resultate waren durchweg negativ, obgleich jeder Racemis
möglichst entgegengewirkt wurde. Die Vff. beabsichtigen, die Ve
auf Säureamide optisch-aktiver Basen auszudehnen. B

Ad. Vandenberghe. Beitrag zum Studium der Dissoziati
gelösten Körper. V. Mitteilung[1]). — Die nach der kryoskopische
ebullioskopischen Methode gefundenen Mol.-Geww. stimmen nicht
mit den berechneten Zahlen überein. Zuweilen sind die We
niedrig infolge der Dissoziation, zuweilen zu hoch infolge der Asso
der Moll. Vf. hat Untersuchungen darüber angestellt, ob die
scheinungen den Saint-Claire-Devilleschen Gesetzen der Disso
folgen, speziell, ob Temperatur und Konz. von Einfluß sein könne
zu vergleichbaren Werten zu gelangen, muß man Lösungsmitt
gleicher chemischer Funktion nehmen. Vf. hat auf ebullioskop
Wege die Mol.-Geww. von Pikrinsäure, *Naphtalin* und *Harnstoff* in
von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bestimmt. Die Tabellen
daß mit dem Sdp. des Lösungsmittels die Dissoziation zunimmt u
andererseits mit der Konz. die Assoziation zunimmt. B

J. W. Brühl. Über tautomere Umwandlungen in Lösunge
Die tautomerisierende Kraft des Lösungsmittels hat Vf. früher a
a-mesityloxydoxalsauren Äthyl erprobt, einem Enol, das in Lsgg
oder weniger rasch in die Ketoform übergeht. Vf. hat nun we
Körper geprüft, bei denen Tautomerisation möglich war, deren
lität aber von derjenigen der oben genannten Verb. abwich. Als
Verbb. untersuchte Vf. *Oxymethylencampher*, *Formylbromcamph*
α-, sowie *β-Formylphenylessigester* oder *Oxymethylenphenylessigeste*
Verhalten der genannten Verbb. wurde im homogenen, sowie im g
Zustande vermittelst ihrer Dispersion und Refraktion geprüft,
eine tautomere Umwandlung sicher erkennen zu können. Die Erg
dieser Beobachtungen sind in ausführlichen Tabellen zusammeng
Oxymethylencampher. Diese Verb., welche sowohl alkoh., als auc
hydische chemische Rkk. gibt, wurde im homogenen Zustande a
Enol- oder eine Aldoform geprüft. Die optische Untersuchung bes
daß der fragliche Körper ein Enol, $C_8H_{14}<\begin{array}{l}C{=}CH.OH\\ |\\ CO\end{array}$, der echt
methylencampher ist. Dieser ist eine sehr beständige Enolform, so d
einer Umwandlungsfähigkeit in die tautomere Aldoform $C_8H_{14}<\begin{array}{l}CH\\ |\\ CO\end{array}$
keine Rede sein kann. Während also eine solche Umwandlung au
Weise gelingt, kann man aus Oxymethylencampher ein Monobromsu
darstellen, das als Aldoform des Oxymethylencamphers aufzufas
und eine sehr beständige Aldoform, $C_8H_{14}<\begin{array}{l}CBr.CH{:}O\\ |\\ CO\end{array}$, den
formylcampher, darstellt. Durch die optische Prüfung wurde die
nahme bestätigt. Die physikalische, besonders die optische Unters
der beiden *Formylphenylessigester* lehrte, daß die flüssige *α*-Fo

[1]) Bull. Acad. méd. Belgique [3] 37, 657—679; Ref. Chem. Centr
391. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 34, 31—61.

dr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

POST'S

-technische Analyse.

nalytischen Untersuchungen zur Beauf-
ischer Betriebe für Handel u. Unterricht.



J. Becker, H. Benedict, C. Bleisch, Bokemüller,
R. Frühling, H. Hanow, J. Helle, E. Herbst, H. Kast,
. Kulisch, H. Langbein, A. Ledebur, Chr. Nussbaum,
Rothenbach, E. Schaefer, G. Schultz, L. Ubbelohde,
P. Wagner, und dem Tonindustrie-Laboratorium
(H. Seger und E. Cramer)

rmehrter und verbesserter Auflage
herausgegeben von

r. Bernhard Neumann

ich Technische Hochschule, Darmstadt.

zahlreichen Holzstichen. Gr. 8. Geheftet.



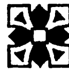
I. Band.

wässer, Brennstoffe, Pyrometrie, Rauch-, Heiz- und Kraft-
Heft 2. Leuchtgas, Calciumcarbid und Acetylen, Erdöl,
wachs, Ozokerit, Schmieröle, Asphalt, Fette, fette Öle,
— Heft 3. Eisen, Metalle, Metallsalze. — Heft 4. An-
Kalisalze, Pottasche, Salpeter, Brom, Chlor, Chlorkalk,
ichlor, Tonerde. (Heft 2 bis 4 erscheinen demnächst.)

II. Band.

steine, Zement, Gips, Tonwaren, Glas, Glasuren. Preis
ibenzucker, Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Bier, Wein,
— Heft 3. Handelsdünger und Stallmist, Bodenarten und
erische Öle, Leder und Gerbstoffe, Leim, Tabak, Kautschuk
und Zündstoffe. — Heft 4. Steinkohlenteer, Farbstoffe
Industrien. (Heft 2 bis 4 erscheinen demnächst.)

rlicher Prospekt kostenfrei.



Verlag von
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.



Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart

von A. LADENBURG.

VIERTE vermehrte und verbesserte Auflage
Gr. 8. Preis geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.50





Ein Buch, das seit bald vierzig Jahren bekannt ist und nun in vierter Auflage erscheint, bedarf keiner langen Ankündigung. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die neue Auflage wesentlich verbessert ist und seit der ersten Auflage drei neue Vorlesungen enthält, welche die Entwicklung der Chemie vom Jahre 1869 bis 1906 darzustellen versuchen.

Zu beziehen durch sämtliche Buchhandlungen.

Diesem Hefte sind beigegeben: Drei Prospekte der Verlagsbuchhandlung von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**, betr. 1. C... Die Riechstoffe. — 2. *Cohnheim*, Chemie der Eiweißkörper. 3. *Johanning*, Die Organisation der Fabrikbetriebe.

ahresbericht

ie Fortschritte der

HEMIE

ter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

iebig und H. Kopp

unter

ng namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

3odländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Fünftes Heft

(Ausgegeben April 1907)

Braunschweig

erlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1907

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heft

Bsch.	bezeichnet	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Fa.	"	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Kb.	"	Professor Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Lw.	"	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Oett.	"	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
Se.	"	Professor Dr. *W. Sonne* in Darmstadt.
Stlm.	"	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Tr.	"	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	"	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

Zustande als auch in Lsgg. energiearmer Medien (Chlf.) be-
Enol, $C_6H_5C:(CHOH).CO.OC_2H_5$, besteht. Energiereiche
wandeln hingegen die α-Enolform rasch in die Aldoform
HO)$COOC_2H_5$ um. Eine frisch bereitete Lsg. der kristalli-
orm in Methylat, Chlf., Bzl. usw., aus welchen der gelöste
rändert abgeschieden werden kann, enthält weder die α-Enol-
die Aldoform, sondern, wie das optische Verhalten zeigte,
s der α-Enolform. Ob die Verschiedenheit zwischen der
und der festen β-Form auf Stereomerie, auf Stellungsiso-
auf ungleichem Assoziationsgrad beruht, konnte nicht be-
chieden werden. Längere Einw. energiearmer Medien führt
β-Ester in eine flüssige Modifikation, die mit der flüssigen
identisch ist, über. Alkoh. Medien verwandeln kristalli-
ter ebenso rasch wie den flüssigen α-Enolester in die flüssige
en Formylphenylessigester. *Tr.*

s. Über die Frage der isomorphen Vertretung von Halogen
yl[1]). — Wenn die an gewissen Mineralien beobachtete iso-
tretung von F, Cl und OH ganz unabhängig ist vom Mineral,
n sonst noch vorhandenen Bestandteilen und von der Größe
müßte sie sich auch bei künstlich dargestellten anorganischen,
ischen Verbb. wiederfinden. Um dies zu prüfen, hat Vf.
mmengesetzte Halogenderivate mit entsprechenden Hydroxyl-
Benzolreihe verglichen. *Halogensubstitute des Benzols und*
-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, monoklin, Smp. 53°, $D.^{21,5}$ 1,526,
,3666 : 1 : 1,392, β = 100° 25′. Vollkommen isomorph hier-
tabile Modifikation von *p-Dibrombenzol*, $C_6H_4Br_2$, monoklin,
87,5°, $D.^{17,5}$ 2,261, $a:b:c$ = 2,472 : 1 : 1,3774, β = 98° 11,5′.
ol, $C_6H_4J_2$, rhombisch, $a:b:c$ = 0,4342 : 1 : 0,3653. *p-Brom-*
(OH) Br, tetragonal, $a:c$ = 1 : 0,4555. *Hydrochinon*, $C_6H_4(OH)_2$,
odifikation ist monoklin, $a:b:c$ = 2,605 : 1 : 1,558, β = 107°.
inon, $C_6H_3(OH)_3$.1.2.4, Smp. 140,5°, monoklin, $a:b:c$ = 0,7485
β = 91° 46′. *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_3(OH)_2Cl$.1.4.2,
$:b:c$ = 2,7675 : 1 : 2,3092, β = 117° 57′. *s-Tetrachlor-*
$_2Cl_4$.1.2.4.5, Smp. 140 bis 141°, $D.^{21,5}$ 1,858, monoklin,
9041 : 1 : 0,36496, β = 99° 26′. *s-Tetrabrombenzol*, $C_6H_2Br_4$
Smp. 180 bis 181°, $D.^{20}$ 3,027, monoklin, $a:b:c$ = 0,9489
β = 94° 24,5′. *p-Dichlorhydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2Cl_2$, 1.4.2.5,
mp. 169 bis 170°, $D.^{24}$ 1,815, $a:b:c$ = 1,2738 : 1 : 1,1259,
9,5′. Mischkristalle von $C_6H_2Cl_4$ und $C_6H_2Br_4$ lassen sich
ht erhalten, $D.^{21,5}$ 2,286. *Hexachlorbenzol*, C_6Cl_6, Smp. 227°,
monoklin, $a:b:c$ = 2,0993 : 1 : 4,322, β = 116° 52′. *Hexa-*
C_6Br_6, monoklin, $a:b:c$ = 2,0903 : 1 : 4,282, β = 116° 28,5′.
enol, C_6Cl_5OH, Smp. 190 bis 191°, $D.^{22}$ 1,978, monoklin,
4689 : 1 : 3,2855, β = 116° 1′. Die labile Modifikation der
erb. ist isomorph mit der stabilen Modifikation vom Penta-
Pentabromphenol, $C_6Br_5(OH)$, Smp. 223 bis 224°, monoklin,
,0214 : 1 : 3,3832, β = 102° 32,5′. Pentachlor- und Penta-
sind isodimorph. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile

chr. Krist. 32, 359—417.

Modifikation der Cl-Verb. entspricht der labilen Br-Verb. und umge *Tetrabromhydrochinon*, $C_6Br_4(OH)_2$, Smp. 243 bis 244°, D.[21] 3,023, klin, $a:b:c = 3{,}0437:1:2{,}9659$, $\beta = 102° 8'$. *Nitrosubstitutionsp des Benzols und Phenols. m-Nitrophenol*, $C_6H_4(NO)_2OH$, hexa Smp. 93°, D.[19] 1,827. *p-Nitrochlorbenzol*, $C_6H_4(NO_2)Cl$, Smp. 83 bi D.[18] 1,520, monoklin, $a:b:c = 1{,}9577:1:1{,}1203$, $\beta = 97° 11'$. *p- brombenzol*, Smp. 126 bis 127°, D.[22] 1,934, monoklin, $a:b:c = 1 :1:?$, $\beta = 97° 57'$. Die labile und die stabile Modifikation *p-Nitrophenols* zeigen sehr große Verschiedenheit den Halogen gegenüber in bezug auf Prismenwinkel, Spaltbarkeit und Auftrete Pyramiden. *Nitro-p-dibrombenzol*, $C_6H_3(NO_2)Br_2$. 1.2.4, Smp. 8 82,5°, triklin, $a:b:c = 1{,}1743:1:0{,}5364$. Einen gleich starken G satz zwischen Halogen- und Hydroxylverbb. zeigt die Gruppe Nit tribrombenzol, Nitro-o-trijodbenzol und p-Nitro-o-o-dibromphenol, p- o-o-dijodphenol. Die beiden isomorphen Phenole zeigen keine Ähnli mit den beiden ersten Verbb. *p-Nitro-o-o-dibromphenol*, $C_6H_2(N$.(OH).1.3.5.4, Smp. 141°, D.[22,5] 2,410, triklin, $a:b:c = 0{,}61 :1{,}8241$. Zwischen Dijod-p-nitranisol und Nitropyrogallolmethy besteht keine Isomorphie. Bei Dinitrochlorbenzol sind labile und s Modifikation rhombisch, Dinitrobrombenzol, stabil, rhombisch, triklin, Dinitrojodbenzol, triklin, *Dinitrophenol*, $C_6H_3(NO_2)_2OH$.1 Smp. 114 bis 115°, D.[24] 1,683, rhombisch, $a:b:c = 0{,}4487:1:0,$ Zwischen den ersten beiden Verbb. und der letzten scheint kein morphie zu bestehen. Dinitrochlor- bzw. -bromphenol sind isom hiervon weicht stark ab Dinitrodichlorbenzol. *Dinitrochlorphenol*, $(NO_2)_2Cl.OH$.1.3.5.2, Smp. 81,5 bis 82°, D.[22] 1,74, monoklin, $= 2{,}5212:1:1{,}7299$, $\beta = 113° 32{,}5'$. *Trinitrochlorbenzol*, $C_6H_2(N$ .1.3.5.4, Smp. 83°, D.[20] 1,797, monoklin, $a:b:c = 1{,}8329:1:0,$ $\beta = 102° 51'$. *Trinitrojodbenzol*, $C_6H_2(NO_2)_3J$.1.3.5.4, Smp bis 165°, D.[22,5] 2,285, tetragonal, $a:c = 1:1{,}958$. *Trinitrophenol*, $(NO_2)_3.OH$.1.3.5.4, D.[19] 1,767, dünne, hemimorphe Tafeln. *A derivate.* Es herrscht ein starker Gegensatz zwischen p-Chlor- Bromanilin und p-Amidophenol. Alle 3 Verbb. sind zwar rhom doch sind nur die beiden halogensubstituierten Aniline isomorph. *p- anilin*, $C_6H_4Cl(NH_2)$, rhombisch, D.[19] 1,427, $a:b:c = 0{,}935:1:$ Die Beziehungen von p-Acetylamidophenol zu p-Chlor-, Brom- ode acetanilid sind nur gering. *p-Chloracetanilid*, Smp. 179 bis D.[22] 1,385, rhombisch-hemimorph, $a:b:c = 1{,}3347:1:0{,}6857$, pyroelektrisch. *p-Acetylamidophenol*, $C_6H_4(NHC_2H_3O)OH$, Smp bis 169°, D.[21] 1,293, monoklin, $a:b:c = 1{,}3688:1:1{,}5103$, $\beta = 115°$ *Benzoësäurederivate.* o-Chlorbenzoësäure und Salicylsäure sind isomorph, desgleichen nicht die entsprechenden p-Verbb. *p-Chlorb säure*, Smp. 243°, D.[24] 1,541, monoklin, $a:b:c = 1{,}2738:1:3,$ $\beta = 101° 35{,}5'$. *p-Oxybenzoësäure*, Smp. 213 bis 214°, D.[22] monoklin, $a:b:c = 1{,}3475:1:1{,}0187$, $\beta = 105° 26{,}5'$. Gering ziehungen bestehen zwischen p-Dichlorterephtalsäurediäthyleste p-Dioxyterephtalsäurediäthylester, sowie β-Phenyldichlorpropion Phenyldibrompropionsäure und β-Phenylglycerinsäure. *Isomorph hältnisse.* Völlige Isomorphie zeigen β-Dinitro-p-dichlorbenzol und *nitro-p-dibrombenzol*, $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$.1.4.2.3, Smp. 160°, D.[22]

$c = 2,2122:1:1,0336$, $\beta = 116^0\,7'$. Bei der Gruppe chinon, Trichlorbromhydrochinon, p-Dichlor-p-dibrom-n-Dichlor-m-dibromhydrochinon und Tetrabromhydro-, dem regelmäßigen Steigen des Smp. entsprechend, alle nd die sich davon ableitenden Achsenverhältnisse Funk--Gew. der Verbb. darzustellen. Dichlor-, Dibrom- und enol sind isomorph im Gegensatz zu der Dijodverb. *trophenol*, $C_6H_2(OH)Cl_2NO_2$.1.2.4.6, Smp. 121 bis 122⁰, noklin, $a:b:c = 0,5216:1:0,5983$, $\beta = 114^0\,38,5'$. *nitrophenol*, Smp. 110⁰, D.^{20,5} 2,2415, monoklin, $a:b:c$?, $\beta = 101^0\,11'$. Als nicht aromatische Verbb. hat acetamid und Dibromcyanacetamid untersucht. *Dichlor-* $Cl_2(CN)CONH_2$, D.^{22,5} 2,116, monoklin. $a:b:c = 1,321$ = 111⁰ 33′. *Dibromcyanacetamid*, D.^{21} 2,375, monoklin, 61:1:0,6384, $\beta = 113^0\,30'$. Trotz mannigfacher Ver-fern diese Verbb. Mischkristalle. *Morphotropieverhältnisse.* ausführlich behandelten Teile der Arbeit, dessen Einzel-cht berücksichtigt werden können, sind die kristallo-genschaften folgender Verbb. erwähnt: *s-Tribromphenol*, .2.4.6, Smp. 96⁰, monoklin, $a:c = 1:0,67095$, $\beta = 125^0\,8'$. ph ist das s-Trichlorphenol (Smp. 68⁰). *Pentabromphenol-* Br_5, Smp. 128 bis 129⁰, rhombisch, $a:b:c = 0,7816:1$ *Dichlorterephtalsäuredimethylester*, $C_6H_2(COOCH_3)_2Cl_2$ p. 137 bis 138⁰, D.^{19,5} 1,612, monoklin, $a:b:c = 0,6263$ = 98⁰ 58′. *Tr.*

Chemisch-kristallographische Notizen[1]). — In dieser bt Vf. außer einigen anorganischen Verbb. die kristallo-enschaften der folgenden Substanzen: *Phenazon*, $C_{12}H_8N_2$, klin-holoëdrisch, $a:b:c = 0,99146:1:0,58490$, $\beta = 66^0\,9'$. *nyl*, $C_{12}H_8N_2O_4$, Smp. 124⁰, monoklin-holoëdrisch, $a:b:c$,9029, $\beta = 58^0\,57'$. *Kondensationsprod. aus Di-o-di-und Benzil*, $C_{26}H_{18}N_2$, Smp. 238⁰, aus Eisessig, rhombisch-ristalle, $a:b:c = 0,6976:1:0,80261$. *Monokaliumsalz tracarbonsäure*, $C_8H_3N_2O_8K + H_2O$, triklin-holoëdrische 15⁰/₀iger HCl), $a:b:c = 1,1216:1:?$. *Phenylazo-o-*, $C_{15}H_{16}ON_2$, Smp. 60⁰, monoklin-holoëdrisch (aus A.), 2:1:0,5161, $\beta = 85^0\,15'$. *Methoäthylheptanonolid (Keto-ineol)*, $C_{10}H_{16}O_3$, Smp. 63 bis 64⁰, monoklin-holoëdrisch, 70:1:1,2597, $\beta = 66^0\,43^1/_2{}'$. *Tr.*

Kristallographische Untersuchung einiger organischer). — Das *2,3-Dimethylpyrazinplatinchlorid*, $(C_6H_8N_2$ - $2H_2O$, ist monoklin, $a:b:c = 1,4044:1:?$, $\beta = 64^0\,57'$. aben das Aussehen von Rhomboëdern, sämtliche Flächen rochen. *2-Phenylpyrazin-3-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_2N_2$ line Kristalle (aus W.), Smp. 90⁰, wasserfrei, Smp. 140 $c = 0,3011:1:0,6624$, $\beta = 59^0\,46'$. Die farblosen eils langprismatisch nach der Vertikalachse, teils tafel-

Krist. 32, 253—257. — ²) Daselbst 33, 487—489.

förmig nach dem Pinakoid. *Phenylpyrazin*, $C_{10}H_8N_2$, monoklin (au Smp. 127 bis 128°, $a:b:c = 4{,}3960:1:4{,}5262$, $\beta = 89° 2'$. Die farb glänzenden Kristalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid.

J. Bekenkamp. Kristallographische Untersuchung einiger or scher Substanzen [1]). — In zwei Typen erhält man die Kristalle *Brenzkatechin* aus Lsgg. in Ligroin und Ä., monoklin, $a:b:c = 1,$ $:1:1{,}0229$, $\beta = 85° 45'$. Der eine Typus bildet scheinbar eine bination von Prisma und Basis, der zweite ist tafelförmig. Die Brech quotienten für mittlere Farben sind $\frac{\alpha + \beta}{2} = 1{,}602$, $\gamma = 1{,}742$. *dehydracetsäure* (Mesitylenlactoncarbonsäure), Smp. 155°, triklin, a $= 0{,}7413:1:0{,}9116$, $\alpha = 67° 10'$, $\beta = 96° 43'$, $\gamma = 102° 38'$. *methylpyrrolidinammoniumchloroplatinat*, $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$, rote, reg Kristalle. *β-Methylcumarilsäureäther*, $C_8H_4O(CH_3)COOC_2H_5$, r bische, tafelförmige Kristalle, Smp. 51°, $a:b:c = 0{,}7900:1:?$. *hydrocollidindicarbonsäureäther*, $C_8H_{11}(COOC_2H_5)_2N$, monokline, tafelförmige Kristalle, Smp. 131°, $a:b:c = 1{,}4678:1:1{,}9994$, $\beta = 8$ *Trijodid des jodwasserstoffsauren Collidindicarbonsäureäthers*, C_8 $(COOC_2H_5)_2HJ.J_3$, monokline, schwarz gefärbte, tafelförmige Kri $a:b:c = 1{,}2568:1:0{,}8631$, $\beta = 86° 50'$. *Mononitrophenyltrim ammoniumnitrat*, $C_6H_4(NO_2)(CH_3)_3N.NO_3$, rhombische, in zwei T auftretende Kristalle (dunkelgelb prismatisch bzw. farblos und förmig), $a:b:c = 0{,}8295:1:0{,}5196$. *m-Nitrophenyltrimethylammon bromid*, $(C_6H_4NO_2)(CH_3)_3NBr$, rhombische Kristalle, teils bräu und prismatisch, teils schwach gelblich und tafelförmig. $a:b:c = 0,$ $:1:0{,}5361$.

Wilhelm Salomon. Die Kristallformen des Methyläthers Dibrom-p-oxymesitylalkohols und des p.p-Dimethylbenzoins [2]). — von A. Traun aus Mesityltribromid durch Kochen mit CH_3OH erh *Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols*, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2O$ Smp. 142 bis 143°, bildet farblose, monokline, holoëdrische Kri $a:b:c = 1{,}637:1:1{,}944$, $\beta = 78° 57^1/_2'$. Die Basisflächen beim längeren Liegen in Mandelöl Ätzfiguren. Die Kristalle starke Doppelbrechung. *p.p-Dimethylbenzoin*, $C_6H_4(CH_3)CO.CH$ $.C_6H_4(CH_3)$, von Bärenfänger durch Einw. von CNK auf p-T aldehyd gewonnen, Smp. 88 bis 89°, triklin, holoëdrisch, $a:b:c =$ $:1:0{,}282$, $\alpha = 126° 51^3/_4'$, $\beta = 116° 35'$, $\gamma = 76° 0'$, zeigt Doppelbrechung, gibt mit Ligroin Ätzfiguren.

G. Boeris. Kristallographische Untersuchung einiger neuer or scher Verbindungen [3]). — Das *Granateninchloroplatinat*, $(C_8H_{13}N)_2H_2$ ist monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}4784:1:0{,}7186$, $\beta = 93° 50'$. *trimethyldihydrochinolin*, $C_6H_4C_3H(CH_3)_2(COCH_3)NCH_3$, Smp. bis 101,5°, monosymmetrisch, $a:b:c = 0{,}3590:1:0{,}2406$, $\beta = 10$ *Cinnamyldihydrotrimethylchinolin*, $C_6H_4C_3(CH_3)_2(CO.CH:CHC_6$ (CH_3), Smp. 152 bis 153°, monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}067$ $:1{,}5865$, $\beta = 112° 48'$.

---

[1]) Zeitschr. Krist. 33, 599—605. — [2]) Neues Jahrb. Mineral. 19 S. 95—99. — [3]) Rend. R. Istit. Lombardo di Sc. e. Lett. 31, 149—153; Zeitschr. Krist. 32, 519—520.

rth. Bemerkungen über die Funktion der charakteristi-
tierenden Gruppen[1]). — Bekanntlich orientieren die
CN, NO_2, SO_2R in Verb. mit einem Benzolkerne nach
ng, ferner in Verbb. mit einer =CH-Gruppe machen sie
rekt ersetzbar und die Verbb. existieren in tautomeren
X:Y und =C=X.YH. Drittens in Verb. mit einer $-CH_2$-
sie die Körper geeignet zur Kondensation mit Alde-
Claisenschen Rk. mit Oxalsäure-, Ameisensäure- und
Estern bei Ggw. von Natriumäthylat, d. h. unter Be-
he den „Iso"-Formen der fraglichen Verbb. günstig sind.
nsche Rk. ist nicht anwendbar auf Nitrobenzol, weil hier
e fehlt, sie sollte es aber nach obigen Angaben sein,
nten Gruppen an einem Benzolkern in o- und p-Stellung
ruppe stehen. Reissert hat gefunden, daß die Methyl-
und p-Nitrotoluols in Ggw. von A. und Natrium mit
, nicht aber mit Salpetrigsäureestern reagiert. Vf. gibt
eintritt, wenn alkoholfreies Natriumäthylat und Amyl-
itrotoluol einwirken, und daß in diesem Falle leicht
xim entsteht, welches bei der Hydrolyse und Behandlung
ceton *Indigo* gibt. *p-Nitrotoluol* bildet, jedoch weniger
nalogen Verhältnissen *p-Nitrobenzaldoxim*. Wird bei
ylformiat verwendet, so vollzieht sich die Kondensation
die Prodd. sind weniger gut zu isolieren. *m-Nitro-*
nicht, wie dies im Einklang mit den Ansichten des

Bsch.

hot. Über die Sauerstoffaktivierung[2]). — Schönbein
achtet, daß beim Schütteln der alkalischen Lsg. mancher
ft oder O superoxydartige Körper vom Typus des H_2O_2
hönbein und Bach[3]) haben dies für Phenol, Resorcin,
Pyrogallol und Tannin angegeben. Vf. macht darauf
aß sich Hydrochinon, Phloroglucin, p- und o-Amido-
iamidophenol („Amidol") ganz ähnlich verhalten. Diese
ber alle der quantitativen Untersuchung Schwierigkeiten
m die Rk. bei einem bestimmten Punkte nicht stehen
oft zur völligen Zerstörung des Mol., unter Umständen
ng gasförmiger Prodd., wie CO beim Pyrogallol, führt,
Endprodd. auch nicht faßbar sind. Zur Untersuchung
r phenolartige Derivate höherer Kohlenwasserstoffe, wie
anthren und ähnliche. — *Oxanthranol*, $C_6H_4<{COH \atop COH}>C_6H_4$,
n des Anthrachinons mit Zn und NaOH erhalten, wird
mit blutroter Farbe gelöst. Beim Schütteln mit Luft
nter Ausscheidung von Anthrachinon sehr bald entfärbt,
he Lsg. enthält dann beträchtliche Mengen des aktivierten
Alkalisuperoxyd, welches leicht quantitativ bestimmbar
eben entstandene Anthrachinon in W. wl. ist und von
eln, also auch von dem aktivierten O, nicht weiter an-

ews **81**, 238. — [2]) Ann. Chem. **314**, 177—199. — [3]) Monit.
I, 479.

gegriffen wird. Andererseits ist die Bestimmung von H_2O_2 na
Permanganatmethode, trotz der Anwesenheit von Anthrachinon,
führbar. Vf. hat nun die Umwandlung des in Alkalien gelöste
anthranols in Anthrachinon beim Schütteln mit Luft quantitativ be
und das Verhältnis ausfindig gemacht, in dem die Menge akti
Sauerstoffs (bzw. H_2O_2) zur Menge der im ganzen verbrauchter
Bei Anwendung von starker NaOH zeigt es sich, besonders we
Reaktionsdauer sehr kurz war — unter 10 Minuten —, daß si
Verhältnis von aktiviertem O zum Gesamt-O dem Werte 1:2,
mit erheblichen Schwankungen nähert. Verläuft die Rk. sehr la
so zeigt sich deutlich, daß die Menge des am Schluß der Op
vorhandenen aktivierten O mit der längeren Versuchsdauer beträ
abnimmt, was Vf. so erklärt, daß das gebildete Alkalisuperoxyd
seits einen Teil des noch nicht oxydierten Oxyanthranols a
Diesem Übelstande läßt sich durch Anwendung von Barytwas
helfen, da das wl. BaO_2 kaum auf Oxyanthranol einzuwirken
Unter diesen Bedingungen wird ein konstantes Verhältnis des akti
O zum Gesamt-O beobachtet, und zwar im Mittel 1,01:2, oder auf
verbrauchten O entsteht 1 Mol. H_2O_2 bzw. BaO_2. Dieses R
wurde nach beendeter Oxydation durch Messung des durch
gasförmig entwickelten O bestätigt. Die Oxydation erfolgt wi
Schütteln mit NaOH oder Barytwasser auch bei Ggw. von Lsg
KCN, NH_3 und Na_2CO_3. Ein merklicher Unterschied in bez
die Geschwindigkeit der Oxydation war nicht deutlich bemerkbar
Schütteln mit W. bildet sich, obwohl langsam, ebenfalls H_2O_2, sc
noch langsamer bei Ggw. von HCl. Ozon trat bei den Oxyd
versuchen nicht auf. Dem Oxyanthranol qualitativ gleich ve
sich: *Dihydrophenanthrenchinon*, *Hydrochryso*- und *Hydroreten*
ebenso *Chrysorobin*. Die quantitativen Bestimmungen beim D
phenanthrenchinon und Hydrochrysochinon ergaben auf 1 Mo
brauchten O 1 Mol. H_2O_2. Während bei den Hydroxyden
Kohlenwasserstoffe die Oxydation unter Bildung beständiger Oxyd
prodd. stehen bleibt und sich ein Teil oder die Gesamtmenge de
vierten O in Lsg. vorfindet, tritt bei den Oxybenzolen ein
stabiles Oxydationsprod. nicht auf, vielmehr spielen sich versc
Rkk. nebeneinander ab, so daß die Isolierung der Zwischenprod
erschwert ist. Eine Zwischenstellung nehmen die Naphtole ein,
z. B. die *Amidonaphtole* in alkalischen Lsgg. weniger stark von
gegriffen werden als die *Amidophenole*. Leicht, besonders in Gg
Alkali, oxydierbare Körper von indifferentem oder saurem Cha
wie *Hydrazotriazol* und *Hydrazomethyltriazol*, verhalten sich
oben genannten Verbb., indem auch bei ihnen die verbrauchte
O doppelt so groß ist, wie sie sein müßte, wenn aus der Hydra
nur der Azokörper und 1 Mol. H_2O entstehen würde. Die Oxyd
keit von *Hydrazobenzol* ist nicht rapid genug, um für quan
Zahlen verwertet zu werden. Bei all den genannten Oxydatione
doppelt so viel O verbraucht, als zur Bildung des Oxydatio
nötig ist, die Hälfte wird also zur Entstehung eines Superoxy
wendet oder aktiviert. Sucht man für diese Erscheinung nac
Erklärung, so ist die primäre Entstehung von Superoxyden d

rper (Englers Theorie) in erster Linie in Betracht zu ziehen. davon, daß sich Hinweise auf die Existenz solcher Superat ergeben haben, spricht auch der Umstand, daß mit Barytnstante Zahlen erhalten werden konnten, gegen das Auftreten nischen Superoxyds, das seinen O auch wohl nicht nur an den n Körper, sondern auch an den Rest des leicht oxydierbaren nols usw. abgegeben haben würde. Nun ist noch die Ankbar, daß das H_2O_2 nicht von einem intermediär gebildeten herrührt, sondern durch direktes Wegoxydieren zweier entstanden sein kann. Demnach wäre also H_2O_2 und nicht primäre Prod. der Oxydation solcher locker gebundenen $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$. Hierbei wäre auch in Betracht zu nicht diese Hydrazokörper im gelösten Zustande überhaupt H dissoziiert sind, wodurch sich das Verhalten dieser labilen gewissermaßen in Analogie mit demjenigen von H in statu ringen ließe. Die Ggw. solcher labiler H-Atome kann ferner betreffenden Verb. eine besondere Fähigkeit verleihen, O zu doch würde man bei Formulierung derartiger Superoxyde Boden der herrschenden Valenzlehre zu verlassen haben. *Bsch.*

Ianchot. Über freiwillige Oxydation. Beiträge zur Auto- und Sauerstoffaktivierung[1]). *Bsch.*

Cloez. Über die Nitrierung der Disubstitutionsprodukte des — Vf. hat Versuche darüber angestellt, ob sich bei Nitrie- Disubstitutionsprodd. des Bzls. ähnliche Gesetzmäßigkeiten lassen, wie Noelting und andere sie bei der Nitrierung der itutionsprodd. gefunden haben. Er stellt folgende Gruppiesammen: 1. das Disubstitutionsprod. enthält eine NH_2- oder pe; 2. dasselbe ist ein Phenol oder Phenoläther; 3. dasält eine neutrale Gruppe Cl oder CH_3; 4. dasselbe enthält e Gruppen: COOH oder NO_2. Vf. bespricht jede dieser pen näher und die bei der Nitrierung bisher beobachteten

Bsch.

rud'homme. Über eine neue Methode der Methylierung[3]). ethode besteht darin, daß man auf den zu methylierenden rmaldehyd in Ggw. von H in statu nascendi einwirken läßt. ele werden angeführt die Methylierung von Fuchsin zum ylviolett, von Rhodamin zu Methyl-Rhodamin, von Thionin zu lau und von Safranin zu Methyl-Safranin. Bei der Methyr letzten Art bildet sich eingangs ein Rotviolett, dann ein inbar ein indulinartiger Körper. *Bsch.*

enschutkin. Versuch der Untersuchung des Einflusses der en auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit d geschlossenen Ketten (Artikel VI). Über den Einfluß der naktiven Lösungsmittel auf die Änderung der Verteilung der geschwindigkeiten in den Reihen der isomeren aromatischen

---

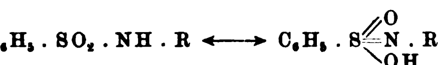
bilitationsschrift Göttingen Oktober 1899; vgl. Ann. Chem. **314**, vorstehendes Referat. — [2]) Compt. rend. **131**, 899—901. — [3]) Bull. [3] **23**, 69—71 und Monit. scientif. [4] **14**, I, 73.

Verbindungen [1]). — In der Einleitung weist Vf. darauf hin, daß Einfluß der indifferenten Lösungsmittel auf den Verlauf einer Rk. sehr komplizierter ist. Man hätte z. B. erwarten sollen, daß die S der Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen indiffere Lösungsmitteln dieselbe hätte sein sollen. Das ist aber durchaus r der Fall. Ebenso ist das Verdünnungsgesetz bei ihnen, wie W. L. Or jansky [2]) gezeigt hat, ein sehr kompliziertes. Die Verhältnisse wer noch verwickelter, wenn man ein Gemisch mehrerer Lösungsmittel wendet. Nimmt man Lösungsmittel von ähnlicher chemischer Funk so ist die Geschwindigkeitskonstante für das Gemisch das Mittel den Konstanten der einzelnen Lösungsmittel, in anderen Fällen is bald höher, bald niedriger als diese. Vf. gelang es nun in den let Jahren, eine Reihe von gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der ch schen Struktur der reagierenden Verb. und der Größe der Geschwin keitskonstanten bei den verschiedensten Rkk. aufzufinden. Diese I wurden bei Ggw. eines großen Vol. des indifferenten Lösungsmit gewöhnlich bis 15 Voll., ausgeführt. Um den eventuellen Einfluß Lösungsmittels bei den erhaltenen Gesetzmäßigkeiten zu eliminie untersuchte nun der Vf. die Geschwindigkeitskonstanten in verschiede Lösungsmitteln. Da bei den gesättigten Verbb. mit offener Kette k Widersprüche bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel gefur wurden, so untersuchte der Vf. aromatische Verbb. — Schon fr schlug der Vf. zur Beantwortung der Frage, ob eine NH_2-Grupp der Seitenkette oder am Benzolring haftet, vor, die Geschwindigk konstanten bei der Rk. mit Allyl- und Methylbromid zu bestim In 15 Voll. Bzl. gelöst und bei 100° waren bei den Aminen, in d die NH_2-Gruppe an der Seitenkette haftet, die Konstanten beim Br methyl ungefähr $2^1/_2$ mal größer als bei der Rk. mit Bromallyl. denjenigen Aminen aber, bei welchen die NH_2-Gruppe sich im I befindet, ist die Konstante beim Brommethyl 2 bis 8 mal kleiner die beim Bromallyl. Als nun jetzt der Vf. Aceton als Lösungsm verwendete, sonst aber bei denselben Bedingungen arbeitete, fand daß bei einem Teil die Konstanten für CH_3Br geringer, bei ei anderen größer, bei einem weiteren denen für Allylbromid gleich s Bei Verwendung von Lsgg. von o-Toluidin in anderen Lösungsmit Xylol, Bromnaphtalin, Acetophenon, n-Propylalkohol und Methylalk fand er aber, daß die absoluten Zahlen für die Geschwindigk konstanten bei ihnen zwar sehr verschieden sind, daß aber überall Konstanten für Brommethyl geringer als die für Bromallyl sind Bei den isomeren bi- und trisubstituierten Benzolderivaten kann die wendung von verschiedenen Lösungsmitteln zur Folge haben, daß Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit vertauscht wird, z. B. von m- in die p-Stellung übergeht. — Bei der Aufeinanderwirkung zwei flüssigen Substanzen ohne Lösungsmittel wurden dieselben scheinungen beobachtet wie bei der Verwendung von indifferenten ventien. So verläuft die Rk. der Acetylierung der isomeren Tolui und Xylidine in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Rk. zwis Bromallyl und diesen Aminen in Ggw. von Lösungsmitteln durch

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 46—50. — [2]) Daselbst 24, 647.

rschuß der Base verringert die Acetylierungsgeschwindig-
huß der Säure erhöht sie, was den früheren Versuchen
cht. *Lw.*

Über die Benzolsulfamide primärer Basen und die Be-
nsbergschen Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen[1]).
edenen Forschern[2]) ist die Frage studiert worden, ob
ergsche Rk., d. i. das Verhalten der Amine gegen
id[3]), ein brauchbares Mittel sei zur Erkennung primärer,
l tertiärer Basen. Als Vf. das *Camphenamin* nach
te, um festzustellen, ob eine primäre oder sekundäre
d er, daß dieses Amin ein in verd. Alkalien unl. Benzol-
während das übrige Verhalten auf Anwesenheit einer
ließen ließ. Er unternahm daraufhin eine systematische
ber das Verhalten des *Benzsulfoäthylamids*, *Benzsulfo-*
Benzsulfocamphen- und *-camphylamids* gegen Alkalien
er Konz. Es stellte sich heraus, daß die Benzolsulf-
rke graduelle Unterschiede in ihrem Säurecharakter
vate C-reicher Amine können sich gegen Alkali ganz
neutral verhalten. Die Benzolsulfamide des Methyl-
ins, Anilins usw. werden von NaOH fast quantitativ
verwandelt, dagegen ist das Heptylaminderivat noch
r 11%iger NaOH fast unl., und das Camphylamin-
ann noch aus 14%iger NaOH quantitativ ausgeäthert
rnach der Fall eintreten kann, daß die Benzolsulfamide
rer Amine mit wäss. Alkalien überhaupt keine Salze
so wird man gut tun, die Resultate der Hinsberg-
auf andere Weise, z. B. durch das Verhalten der Amine
lkylhaloid usw., nachzuprüfen. Für die Annahme, daß
wl. Benzolsulfamide Pseudosäuren seien und erst durch
n die azide Form übergeführt werden:



$$C_6H_5 . SO_2 . NH . R \longleftrightarrow C_6H_5 . S(=O)(=N . R)OH$$

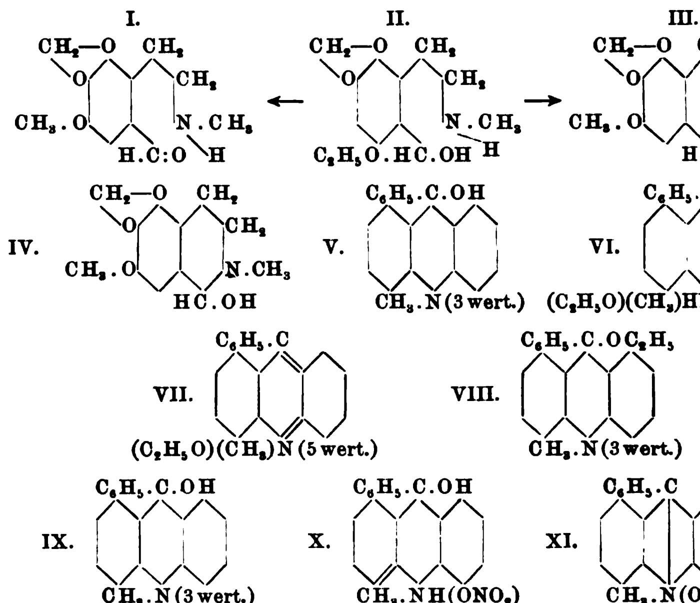
ntelle Prüfung bisher keine Anhaltspunkte ergeben. *Bsch.*

itter und R. Lessing. Über Benzolsulfamide primärer
e Hinsbergsche Rk. (vgl. vorstehendes Ref.) scheint
ng und Konstitutionsbestimmung gewisser Amine der
t anwendbar zu sein. Es hat sich gezeigt, daß Benzol-
einigen primären Basen dieser Reihe, z. B. *Dihydro-*
l *Dihydroeucarvylamin*, unter Bildung von Amiden
im Widerspruch mit der Hinsbergschen Regel, alkali-
zw. daß diese Körper auch in konz. Lsgg. von Alkalien
Alkalisalzen bilden. — *Benzolsulfodihydrocarvylamid*,
$C_{10}H_{17}$, Nädelchen aus Ligroin, Smp. 132°. *Benzol-*

477—481. — [2]) Ssolonina, J. russ. phys.-chem. Ges. 31,
899, S. 1310; Marckwald, Ber. 32, 3512; vgl. JB. f. 1899,
. 23, 2961; Ann. Chem. 265, 180; vgl. JB. f. 1891, S. 2028.
7—559.

sulfodihydroeucarvylamid, $C_6H_5.SO_2.NH.C_{10}H_{17}$, längliche oder tische Tafeln, Smp. 103 bis 105°.

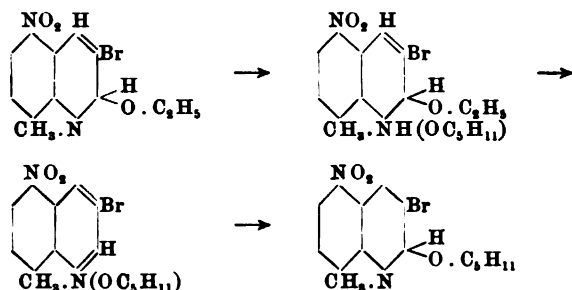
H. Decker. Über einige Ammoniumverbindungen; zur der sogenannten Ammoniumalkoholate. V. Mitteilung [1]). — Ve aus den quaternären Ammoniumsalzen entstehenden *ätherisch dihydrobasen* mit Alkoholen sind bekannt und hauptsächlich du Bildungsweise (einfaches Erwärmen der Basen mit den betr Alkoholen) merkwürdig. Dieser Vorgang wird von Roser für wie folgt erklärt:



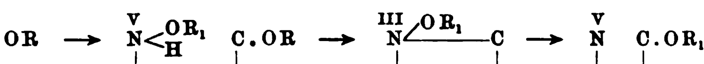
Diese Erklärung ist nur möglich, wenn man das Cotarnin al dären Aminoaldehyd auffaßt (Formel I), aber nicht mehr, we ihm die tautomere Form (Formel II) gibt. Da diese Erklärun auf die Alkoholate der Triphenylmethan- und Acridinreihe n wendbar ist, so muß man vielmehr die Ursache der Alkohol auf die Anwesenheit eines tertiären dreiwertigen N-Atoms führen unter der Voraussetzung, daß z. B. beim *Methylphenylacr hydroxyd* (Formel V) in den alkoh. Lsgg. als intermediäres Z prod. eine leicht dissoziierbare Ammonverb. (Formel VI) gebil die sich anhydrisiert unter Bildung des labilen Ammoniuma (Formel VII), welches schließlich in die isomere, stabile Form (dihydroverb.) (Formel VIII) übergeht [2]). In den Formeln I ist die Rückbildung der Ammoniumsalze aus den Carbinolen, Nitrats, dargestellt. Die vierte Phase der Rk. tritt im letzte nicht ein, da die Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur b

[1]) Ber. 33, 1715—1718. — [2]) Vgl. Hantzsch und Kalb, Ber. vgl. JB. f. 1899, S. 2306. Der Ref.

In ähnlicher Weise ist auch der Übergang des einen Alkoholats anderes durch Erwärmen mit einem Alkohol von anderer Zus. ären. Dies würde sich für die Derivate des *Nitrobromchinolins* e folgt darstellen lassen:



ckverwandlung der Alkoholate in die Oxykörper unter dem Einvon H_2O ist ebenso zu erklären. Überhaupt läßt sich die Rk. in so fassen:



R_1 können H oder Alkyle sein. *Bsch.*

Coffetti. Über die Stärke einiger organischer Säuren ohne ylgruppe[1]). — Bestimmt wurde die Konz. des H-Ions durch g der Geschwindigkeit der Zuckerinversion bei 25° und die Leitit. Der Verlauf der Inversion wurde durch Wägung des nach t-Meissl erhaltenen Cu_2O und des daraus durch Reduktion im me erhaltenen Cu bestimmt. Die Konstanten sind für $^1/_{10}$ n-*lsäure*, $C_6(O_2)^{1,4}(NO_2)_2^{2,5}(OH)_2^{3,6} = 0{,}0002272$, $^1/_{100}$ n-*Chloranil-* $C_6(O)_2^{1,4}(Cl)_2^{2,5}(OH)_2^{3,6} = 0{,}00001059$, $^1/_{100}$ n-*Bromanilsäure* 0001069. Werden die Säuren nach ihrer Stärke geordnet, so aß man die von $^1/_{100}$ n-HCl = 1 setzt, so ist das Verhältnis für -, Brom- und Chloranilsäure = 1 : 0,684 : 0,322 : 0,319, während ch der Leitfähigkeit unter der Annahme, daß die Säuren zweisind, das Verhältnis von 1 : 0,822 : 0,593 : 0,552 berechnet. Vf. s erstere für weniger genau.

Crokonsäure			Rhodizonsäure			Leukonsäure	
	μ	α	v	μ	α	v	μ
3	314,19	0,4054	15,92	74,84	0,0997	54,76	48,57
3	411,39	0,5308	63,70	100,12	0,1334	109,5	51,91
2	505,38	0,6521	254,78	130,55	0,1740	438,1	56,07
	589,75	0,7609	1019,1	161,32	0,2150	876,2	56,95
	644,29	0,8313	4076,5	189,15	0,2522	1752,4	59,98
	775,00	—	∞	750,00	—	—	—

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 235.

Um den Einfluß der CO-Gruppe auf die Stärke der Säuren zu best hat Vf. ferner die Leitfähigkeit von *Crokonsäure*, $C_5(O)_3$[1,2,4](+ $3H_2O$, *Leukonsäure*, $C_5O_5 + 5H_2O$, und *Rhodizonsäure*, C_6(O $(OH)_2$[3,6], ermittelt. Die Werte sind in der vorhergehenden Tab sammengestellt. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Stärke der nicht ausschließlich durch die Anhäufung der CO-Gruppen bedi Der Einfluß einer Cl-, Br- oder NO_2-Gruppe ist viel ausgespr als der der CO-Gruppe. I

W. van Dam und J. H. Aberson. Über die Geschwindigk intramolekularen Umlagerung der Bromamide unter dem Einfluss Alkalis [1]). — In einer früheren Abhandlung [2]) hat van Dam da daß die Bromamide bei Ggw. eines Alkalis einer mol. Umlagerun sind: $C_6H_5.CO.NHBr = C_6H_5NH.CO.Br$. Die Vff. suchte zustellen, ob der katalytische Einfluß der Alkalien auf die Umla des *Benzbromamids* dazu benutzt werden kann, die Konz. der Hy ionen festzustellen. Es wurde gefunden, daß zwischen $^1/_6$ u Konz. des Alkalis die K der Wilhelmyschen Formel der Ko Ätzalkalis proportional zunahm, daß sie aber in $^1/_{10}$ n-Lsg. eben wie in $^1/_6$ n-Lsg., in neutraler Lsg. sogar größer als in n-Ls Selbst in Abwesenheit von freiem Alkali, d. h. in der Lsg. des K des Benzbromamids, erfährt das letztere eine Umlagerung, de schwindigkeit als Rk. erster Ordnung anzusehen ist. Das Umlag prod. ist *Benzoylphenylharnstoff*, $C_6H_5.CONH.CONH.C_6H_5$, w mit HCl erhitzt, in Benzoësäure, Anilin, CO_2 und NH_3 zerleg Ist sehr viel freies Alkali zugegen, so scheint Benzoylphenylh nicht gebildet zu werden. Was die K der Umlagerung des Ben amids in $^1/_4$ n-Ätzkalilsg. bei verschiedenen Temperaturen betr nimmt dieselbe mit der Temperatur rasch zu, und zwar im Si Arrheniusschen Gleichung. Bei 16° ist K = 0,00188; bei = 0,0304. Die K *A* der Gleichung von Arrhenius ist 144 gleicher Weise wurde ferner bei der Temperatur 29,5° die K i Lsgg. mehrerer Basen gemessen:

KOH	NaOH	LiOH	CsOH	$^1/_2Ba(OH)_2$	$^1/_2$S
0,00175	0,00166	0,00158	0,00180	0,00164	0,

Diese Zahlen, mit den Leitfähigkeiten der Basen (nicht mit d soziationsgraden) verglichen, ergeben etwa den gleichen Gang in Reihen. I

Hans Rupe und Karl von Majewski. „Notizen" [3]). — einigen Betrachtungen über die „osmophoren" („aromatoph Gruppen und die gegenseitige Ersetzbarkeit von Resten ohne rung des Geruchcharakters werden mehrere diesbezügliche Ve schrieben. Aus dem Nitril der Piperonylsäure mit H_2O_2 in alk Lsg. erhält man das *Amid der Piperonylsäure*, $NH_2.CO.C_6H_3$ glänzende Nadeln, ll. in A. und heißem W., Smp. 169°. Aus entsteht mittels Br und NaOH *Amidobrenzkatechinmethyl*

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 318—338. — [2]) Daselbst [2] vgl. JB. f. 1899, S. 1663. — [3]) Ber. 33, 3401—3410. — [4]) J. Klimo synthetischen und isolierten Aromatica, Leipzig 1899.

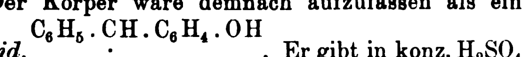
14 bis 46°, weiße Kristallmasse. Hieraus wurden das *Acetylderivat*, $C_9H_9O_3N$, farblose Nadeln, Durch Diazotierung und nachherige Behand- wurde das Chlorhydrat der Base in *Triazobrenz-* $_3.C_6H_3O_2CH_2$, übergeführt; gelbliche Blättchen, Geruch des Piperonals. — *Kombinationen einiger* o-*Triazobenzoësäuremethylester*, $N_3C_6H_4CO_2CH_3$, 9 bis 40°, Geruch stark und süßlich. *p-Cyan-* CN.$C_6H_4CO_2CH_3$, farblose Blättchen, Smp. 62°. *ethylester*, hellgelbes Öl. *o-Triazobenzoësäure-* l. *p- und o-Triazomethoxylbenzol*, p-Verb. gelb- np. 36°; o-Verb. gelbliches Öl. *p-Triazobenz-* Die sämtlichen Verbb. haben einen starken *nilid*, farblose Kristalle, Smp. 124°. *p-Triazo-* eln, ll. in A., Bzl., Ä., Smp. 70°. Geruch schwach. -Amidoacetophenon erhältlich, farblose Blättchen, Smp. 95°. *Methyläther*, farbloses Öl, Sdp.$_{12}$ 128 z zur p- und o-Verb. ist das m-Derivat fast ge- *henon*, weiße Nädelchen, Smp. 98 bis 99°, fast *ı-m-carbonsäure* (m-Acetobenzoësäure), weiße n heißem W., A., Ä., wl. in Bzl., Chlf. *Methyl-* ur Darst. von Diazoimiden erwies sich hydroxyl- monosulfosaures Kalium als recht brauchbar bei en Resten im Benzolkern, z. B. p- und m-Nitro- ıremethylester, p-Bromanilin, dagegen reagierten ur in alkalischer Lsg. *Kb.*

lie Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige ren Untersuchungen ist dargetan, daß Phenyl- ls unter Bildung von Kondensationsprodd. ein- r Bildung von Additionsprodd. In Anbetracht rlaufes dieser Rk. studierte Vf. die Einwirkung Lactone. Die Umsetzung des Hydrazinhydrats *iurelacton* und *Phtalid* ergab unter Aufspaltung nsprodd. — Durch kurzes Kochen einer alkoh. acton [Formel I[2])] mit 50%iger wäss. Hydrazin- Körper von der Zus. $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Glänzende, deln aus A. Smp. 220° unter Zers.



>O. II. $C_6H_5.CH<\begin{matrix}C_6H_4-O\\C(OH)(NH.NH_2)\end{matrix}$

eder die Zus. $C_6H_5.CH(CO.NH.NH_2).C_6H_4.OH$ chriebene haben. Vf. hält die erstere für richtig, xydiphenylbromessigsäurelacton und NH_3 ein . dargestellt hat, außerdem die Verb. in verd. ist und sich mit Aldehyden unter Abspaltung Der Körper wäre demnach aufzufassen als ein



id, $\begin{matrix}C_6H_5.CH.C_6H_4.OH\\ \cdot \\ CO.NH.NH_2\end{matrix}$. Er gibt in konz. H_2SO_4

— [1]) Ber. **28**, 989; **30**, 124; vgl. JB. f. 1895,
— [2]) Ber. **31**, 2814; vgl. JB. f. 1898, S. 1849.

mit $K_2Cr_2O_7$ eine blauviolette Färbung, die beim Verdünnen r verschwindet und beim Erwärmen in Olivgelb übergeht. Er gi Bülowsche Rk. der Phenylhydrazide. *Benzal-o-oxydiphenylacethy* $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH).CO.NH.N:CH.C_6H_5$, entsteht beim Schütte konz. wäss. Lsg. des Hydrazids mit Benzaldehyd. Tafeln aus A., Smp *o-Carboxybenzal-o-dioxyphenylacethydrazid*, $C_6H_5.CH.(C_6H_4O$ $.NH.N:CH.C_6H_4.COOH$, wird aus dem Hydrazid und o-Phtalal säure erhalten. Tafeln aus A., die sich bei 145° zers. Auf I

$C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O$, wirkt Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. noch leich

als auf das o-Oxydiphenylessigsäurelacton, und zwar unter Bildu *o-Oxymethylbenzhydrazid*, $OH.CH_2.C_6H_4.CO.NH.NH_2$, Nade A., Smp. 128°. Dasselbe wird schon durch verd. KOH in *o-oxy benzoësaures K* und *Hydrazin* gespalten und zeigt die Bülowsc nicht. *Benzal-o-oxymethylbenzhydrazid*, $HO.CH_2.C_6H_4.CO.$ $:CH.C_6H_5$. Schuppenförmige, glänzende Blättchen aus A., Smp *o-Carboxybenzal-o-oxymethylbenzhydrazid*, $OH.CH_2.C_6H_4.CO.$ $:CH.C_6H_4.COOH$, aus o-Oxymethylbenzhydrazid und o-Phtalal säure. Nadeln aus verd. A., Smp. 115°. I

Kohlenwasserstoffe.

H. Behrens. Über die mikrochemische Unterscheidun Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers [1]). — Vf. schlägt versch neue Reagenzien zur Einführung in die Mikrochemie vor. F Kohlenwasserstoffe werden nitriert, amidiert und die Prodd. mi handelt, darauf als Sulfate gefällt. Im Original sind versch Niederschläge bildlich wiedergegeben. I

H. Freitag. Über die magnetische Suszeptibilität orga Substanzen der aromatischen Reihe [2]). — Die von G. Heinric den Alkoholen gewonnenen Resultate wiederholen sich bei den stehenden Fll. Folgende Werte wurden beobachtet für das Pr Dimagnetismus *K*, Mol.-Gew. *M*, Feldstärke *H*:

	KMH		*KM*
Orthoxylol	— 0,734 ± 0,006	Äthylbenzol . . .	— 0,675
Metaxylol	— 0,718 ± 0,010	Pseudocumol . . .	— 0,823
Paraxylol	— 0,685 ± 0,014	Mesitylen	— 0,773

I

A. Chilesotti. Über das Brechungsvermögen einiger I wasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen [4]). — Das Brec vermögen nachfolgender höherer Kohlenwasserstoffe wurde in I

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 386—397. — [2]) Sitzu Bayr. Akad. d. Wiss. 1900, S. 36; Ref. Chem. Centr. 71, II, [3]) Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1900, S. 33. — [4]) Gazz. chim. i I, 149—169.

in Naphtalin — bestimmt, und sind die vom Vf. ermittelten
nachfolgender Tabelle ersichtlich:

	Smp.	Dichte	$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$			$P \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2) d}$		
	Grade		Gef.	Ber.	Diff.	Gef.	Ber.	Diff.
. .	52	$D.^{20,4}_{4}$ 0,89897	103,83	102,60	1,23	59,59	59,96	0,37
. .	120	$D.^{23}_{4}$ 0,89188	115,43	102,40	13,03	65,44	59,66	5,78
. .	60	$D.^{21,8}_{4}$ 0,89080	111,70	99,64	12,06	62,07	58,02	4,05
. .	213	$D.^{85}_{4}$ 0,96703	109,34	97,40	11,94	61,15	55,80	5,35
n .	99	$D.^{23,2}_{4}$ 0,89856	110,70	99,80	10,9	61,59	57,58	4,01
. .	98	$D.^{18,2}_{4}$ 0,90068	145,12	130,2	14,92	80,64	75,82	4,82
. .	113—114	$D.^{17,9}_{4}$ 0,91648	98,30	92,40	5,90	55,28	53,32	1,96

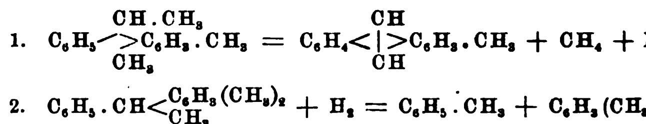
larauf hin, daß von allen untersuchten Kohlenwasserstoffen benzyl in seinem optischen Verhalten den Regeln von Lan- Brühl entspricht [1]). Auffällig sind die hohen Werte für d die fast gleichen Zahlen für Tolan und seine beiden Iso- Anthracen und Phenanthren, trotz verschiedener Konstitution. führt Vf. noch aus, daß die centrischen Strukturformeln am optische Verhalten der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe rie schon Nasini und Carrara [2]) gezeigt haben. *Bsch.*

Perkin. Über das Refraktions- und magnetische Rotations- einiger Benzol-Kohlenwasserstoffe. Das Refraktionsvermögen ungen. Eine verbesserte Methode der Spektrometerskalen- . — Das magnetische Drehungsvermögen einiger aromatischer serstoffe wird eingangs mit dem Refraktionsvermögen ver- m ausfindig zu machen, ob zwischen diesen Eigenschaften esteht. Die Kohlenwasserstoffe waren von größter Reinheit. die Eigenschaften des bisher völlig rein noch nicht bekannten *zols*, $C_{10}H_{14}$, beschrieben. Die Reinigung geschah aus Kahl- n p-Isobutylbenzol über die Sulfosäure, deren Ba-Salz um- t wurde. Durch verd. HCl unter Druck wurde die Sulfo- gespalten. Isobutylbenzol: D.[15] 0,87130, Sdp. 169 bis 169,5°. en stimmen annähernd überein mit denen, die mit dem schen Prod. erhalten wurden. Dagegen wich die Molekular- rheblich ab. Dieselbe ist bei 15° 15,770 (Kahlbaums serstoffe 15,615). Das Refraktionsvermögen der Verbb. im 1 zeigt, daß der Ersatz eines H-Atoms im Kern durch CH_3 chtlich höheren Wert liefert, als wenn der Ersatz außerhalb stattfindet. Dieser Ersatz, z. B. Übergang von Toluol in l, gibt Werte, die wenig höher sind als die berechneten, die besser übereinstimmen, je mehr die Entfernung vom Kern

auch Eijkman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 157; vgl. JB. 41. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 256; vgl. JB. f. 1894, S. 157. — c. J. 77, 267—294.

wächst. Bei der magnetischen Rotation stellte sich heraus, Gegenteil der Fall ist, indem der Wechsel der Zus. um CH_2 ei geres Anwachsen der Rotation bewirkt, wenn der Ersatz im K vollzieht, als wenn derselbe außerhalb des Kernes stattfindet. das im zweiten Teile untersuchte Refraktionsvermögen von Mis anlangt, so ist bekannt, daß die magnetischen Rotationen von Mis meist kleiner sind, als nach den Molekularrotationen der Konst zu erwarten wäre, wenn die spez. Rotationen sehr verschied Vf. suchte zu bestimmen, ob ein ähnlicher Unterschied bei den tionen stattfindet. Es ergab sich, daß, wenn die beiden Konst sehr verschiedene Refraktionsindices besitzen, die spez. oder mol. beträchtlich niedriger ist, als berechnet wird, daß aber, falls die fast die gleichen sind, die berechneten und beobachteten W übereinstimmen. Dies trifft sowohl bei aliphatischen wie bei schen Kohlenwasserstoffen zu. Am größten waren die Untersch Gemischen aliphatischer Verbb. mit sehr verschiedenen Indices, bei Gemischen von einer aliphatischen und einer aromatische Im dritten Teile ist eine neue Vorrichtung zur Ablesung der meterskala mitgeteilt, welche sich von der gewöhnlichen Linsens dadurch unterscheidet, daß die Ablesung hier durch ein Telesk genommen wird, ohne daß der Beobachter den Platz zu wechseln wenn er das Beobachtungsteleskop für die Spektrumlinien benu Eine Skizze erläutert die Einzelheiten.

G. Krämer und A. Spilker. Über die Zersetzung viscöser (Schmieröle) durch Destillation unter Druck[1]). — Die Vff. hab suche angestellt, durch Druckdestillation und Untersuchung der gewonnenen Spaltungsprodd. die Natur der Schmieröle und Paraffinöle aufzuklären, und kommen zu der Annahme, daß die stanzen nicht durch Anlagerung aromatischer an ungesättigte wasserstoffe entstanden sein können. Der einfachste Vertreter Anlagerungsprodd., das *Phenylxylyläthan*, $(CH_3)_2C_6H_3.CH.(C_6H_5)$ gab anfangs unter 10 atm. Druck, dann nach Aufhören der G im Vakuum destilliert, große Mengen *Methylanthracen*, $C_{14}H_9.C$ *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$, sowie *Toluol* und *Pseudocumol*, $C_6H_3(CH_3)_3$; wenig *Xylol*. In dem gebildeten Gase waren neben Methan und Kohlenwasserstoffen 17,1 Proz. H enthalten. Die Rkk. dürften Sinne folgender Gleichungen verlaufen sein:



Analog entstand aus dem *Dimethyldicumylmethan*, $(CH_3)_2C[C_6H_2.$ (loc. cit.), *Hexamethylanthracen*, welches aber unter Bildung von und *Dimethylanthracen* zerfiel; daneben entstanden methylierte aus denen *Tetramethylbenzol* und *Xylol* abgeschieden werden k Die Zers. des *Harzöles*, $C_{18}H_{28}$, trat erst bei 25 atm. und 450°

[1]) Ber. 33, 2265—2270. — [2]) Ber. 24, 2785; vgl. JB. f. 1891, S.

matische Kohlenwasserstoffe, besonders *Cymol*, $CH_3.C_6H_4$ nd dessen *Methylderivate*, sowie wasserstoffreichere Sub- keine Paraffine und Naphtene. Endlich bildete sich ein h fester Kohlenwasserstoffe, aus dem *Phenanthren*, $C_{14}H_{10}$, *ianthren*, $C_{15}H_{12}$, isoliert werden konnten. Das gleich- Gas bestand aus *H*, *Methan* und geringen Mengen *Ole-* s *Bakunin* (russisches Schmieröl) zersetzt sich erst bei der Hauptmenge Naphtene und Paraffine gebildet wur- aromatische Kohlenwasserstoffe ganz fehlten. Aus der wurde durch Einw. von Br und $AlCl_3$ *Tetrabromxylol* nach Markownikoff auf die Anwesenheit von *Okto-* $(CH_3)_2^{1,3}$, hindeutet. In dem gleichzeitig gebildeten Gase oz. durch Br absorbierbare Bestandteile enthalten; der ast gänzlich aus *Methan*. Die Druckdest. von festem wie schon Thorpe und Young [1]) angegeben haben, zur lefinen und Paraffinen. Nach obigen Versuchen dürfte rer Mengen fester Paraffine im Schmieröl ausgeschlossen . aus einem Schmieröl, das wiederholt mit H_2SO_4 ge- kein Paraffin auskristallisierte, wogegen das im Schmieröl uch gelöste feste Paraffin sich schon bei 0° fast gänzlich ed. Die Analysen, welche von dem Schmieröl gemacht auf eine Formel $C_{20}H_{36}$ bis $C_{25}H_{44}$ schließen, so daß der Vff. das Schmieröl ein Gemisch von homologen offen von der Zus. der *Dihydroterpene*, $(C_{10}H_{18})_2$, sein

Bsch.

ite und H. W. Hess. Zusammensetzung einiger Stein- amerikanischen Gaswerken [2]). — Die Vff. untersuchten *eere* amerikanischer Provenienz auf ihre Verwertbarkeit fs Gewinnung der wertvollen Bestandteile, fanden aber, nfolge ihres geringen Gehalts an Leichtölen und Phenolen ng ungeeignet waren; nur der *Anthracen*gehalt war ziem-

Bsch.

Pauli. Die chemischen Funktionen der Schwefelsäure kalische Bedeutung bei der Braunkohlenteerreinigung [3]). das durch Behandlung mit H_2SO_4 aus dem Braunkohlen- ird, ist ein Gemisch von oxydierbarem *Fett*, *aromatischen offen* und sulfonierbaren *aromatischen Basen*. Durch rsuche — Bestimmung der gebildeten SO_2 — läßt sich er größte Teil der verwendeten H_2SO_4 lediglich als el dient. Die H_2SO_4 als Reinigungsmittel läßt sich durch Jodzahl des Teers beträgt gegen 40. Die Menge der m Teer anzupassen, indem man durch Versuche bestimmt, n Säure ausreichend ist, um nur die Bestandteile heraus- che ein für jeden Betrieb festzulegendes Minimum von z. Gew. haben. *Fa.*

Co. in Luwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung hlosen, in Wasser löslichen Teerpräparaten. [D. R.-P.

---

iem. **165**, 1; vgl. JB. f. 1873, S. 1093. — [2]) Chem. Soc. Ind. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 969—970.

Nr. 106500][1]). — Durch Sulfurieren von Holzteerarten mit kon bei 100° erhält man in W. unl. Rk.-Prodd., aus welchen ma Alkalien fast neutral reagierende Lsgg. herstellen kann. Du dampfen dieser Lsgg. gewinnt man eine leicht pulverisierba hygroskopische, in W. ll. und fast geruchlose Substanz, w pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden soll.

J. Klimont. Zur Untersuchung von Brikettpech[2]). — sich um die Beurteilung eines *Steinkohlenteerpechs* behufs Verw keit bei der Brikettfabrikation handelt, kommen zwei Punkte in einmal die Bindekraft, zweitens die Erweichungstemperatur. Die von Schenk zu Schweinsburg[3]) zur Bestimmung dieser Te hat den Nachteil, daß sowohl die Aufschwellung des Pechs (der Sch Smp.), als auch das Untersinken des Hg-Tropfens schwer e werden, weil der feine Pechstaub die Oberfläche des Hg überz weitere Beobachtungen erschwert. Vf. füllt das fein gepulve durch einen Trichter mit langem Rohr in ein gewöhnliches Be rüttelt das Pulver zu einer kompakten Masse zusammen, hängt oder mittelhartes Pech in W., Hartpech in Glycerin neben einem meter auf und erwärmt die Fl. langsam. Dem Schenksch entspricht die Temperatur, bei der die Pechstäubchen am R Kügelchen zusammenballen und der matte Pechstaub an der G glänzend wird. Der Flüssigkeitspunkt nach Schenk fällt Temperatur zusammen, bei der die ganze Oberfläche glatt bz zend wird. Nach einem zweiten Verfahren erweicht man ein St Pech in einer Flamme schnell, bis es knetbar wird, und form einen Kegel von etwa 3 mm Durchmesser und 5 mm Höhe, Spitze mit einer Pincette, erweicht die Basis in einer Flam klebt den Kegel an den Boden eines Röhrchens von etwa 7 mm messer und 3,5 cm Höhe derart, daß der ganze Kegel senkrec Man läßt das Reagenzrohr verkehrt stehen, bis das Pech erka gießt Hg an der Wandung des Röhrchens nur so lange zu, bis Spitze des Kegels nicht mehr sichtbar ist, und erwärmt in ei W. bzw. Glycerin gefüllten Becherglase wie oben. Die Temper der an der Oberfläche des Hg ein schwarzer Punkt erscheint, Smp. Bei fortdauerndem Erwärmen breitet sich an der Oberfl Pechtropfen aus. Die nun abgelesene Temperatur soll si Schenkschen Flüssigkeitspunkte nähern. Alle drei Methode für die Praxis genügend brauchbare Resultate liefern.

G. Halphen. Nachweis von Benzol in den regenerierte holen[4]). — Für Beleuchtungs- und Heizzwecke hat man in Fr zur Denaturierung von Alkoholen Benzolöle vorgeschlagen. die Ggw. von *Benzolkohlenwasserstoffen* in *Alkohol* nachweisen zu scheidet man zunächst die Kohlenwasserstoffe aus der alkoh. indem man das 10fache Vol. Salzwasser (20%ig) und CS_2 zufü CS_2-Lsg. wird gesammelt, dann nitriert man mit einem Gemi rauchender HNO_3 und SO_3-haltiger H_2SO_4, red. das Nitroprod.

---

[1]) Patentbl. 21, 57. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 761– [3]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 38, 463. — [4]) J. Pharm. Chim 373—375.

w. eines Tropfens $PtCl_4$, diazotiert das entstandene Amin a, neutralisiert mit Na_2CO_3 und kuppelt hierauf mit einer Naphtollsg. In Ggw. von Bzl. erhält man eine orangerote höheren Homologen des Bzls. verhalten sich analog. *Tr.*

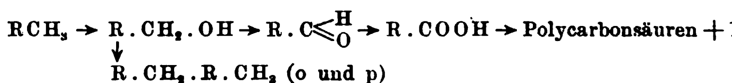
e und J. Akunoff. Über das Verhalten eines Gemenges npf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz [1]). üheren Mitteilung [2]) hatte der eine der Vff. in Gemeinschaft gezeigt, daß eine Addition von H an Bzl. vermittelst der ng von Platinschwarz nicht ausführbar sei. Da nun nach Mitteilung von Drehschmidt Palladiumschwamm die on H und Bzl. zu Hexahydrobenzol ermöglicht, so haben en Versuche kontrolliert und gefunden, daß Platinschwarz öhnlicher Temperatur, rascher bei etwas über 100° C_6H_6 *exahydrobenzol* vereinigt, während bei Anwendung von amm nur *Tetrahydrobenzol* erhalten werden konnte. Die ebnisse der früheren Versuche sind durch ein unwirksames zu erklären. Das zu den Versuchen angewandte Platin- bei längerem Gebrauch eine bedeutende Abschwächung mkeit, die man ihm erst durch Auffrischung mit reinem kann. Pd ist ferner wirksamer als Pt. Die bei obiger en hydrierten Benzole wurden aus den Volumkontraktionen rst. der letzteren in Substanz und Identifizierung durch ften erwies sich als fruchtlos. *Tr.*

acher und E. F. Smith. Die elektrolytische Oxydation — James hat bei seinen ähnlichen Versuchen [4]), *Toluol* zu oxydieren, neben einer kleinen Menge einer Fl. von eruch ein Harz und unverändertes Toluol erhalten. Die un elektrolytisch aus Toluol *Benzoësäure* zu gewinnen. g Toluol in 190 ccm A. und setzten ein Gemisch von H_2SO_4 und 15 ccm W. hinzu. Die Bedingungen bei der aren: $ND._{100}$ = 1,1 bis 1,6 Amp. Spannung = 5 bis eratur 20 bis 23° und Zeitdauer 12 Stunden. Erhalten Mengen *Äthylbenzoat*; ein Teil des Toluols war verharzt, angegriffen geblieben. *Bsch.*

r. Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Toluol und seinen Homologen [5]). — Bei Darst. des s-Di- hyds durch Oxydation des Mesitylens mit MnO_2 und $_2SO_4$ nach Angaben des D. R.-P. Nr. 101 221 erhielt Vf. erwartenden s-Dimethylbenzaldehyd und der Mesitylen- m noch *Pentamethyldiphenylmethan*, $C_6H_2(CH_3)_3 . CH_2$ Desgleichen ergab die ähnliche Oxydation von *Toluol phenylmethan*. Als Ursache dieser Bildung ließ sich eine on primär entstandenen Alkoholen mit den unveränderten offen unter Einw. von H_2SO_4 vermuten. Als Vf. dann nnen der H_2SO_4 erforderliche W. durch Eisessig ersetzte, Toluol 39,5 Proz. der Theorie o- und p-Tolylphenyl-

. anorg. Chem. 24, 191—202. — [2]) Daselbst 16, 26; vgl. JB. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 723—725. — [4]) Daselbst 21, 1899, S. 1941. — [5]) Ber. 33, 464—471.

methan, neben wenig Benzaldehyd, Benzoësäure und etwa 1,2
Benzylalkohol. Wahrscheinlich wurden auch etwas Dihydroanth
sowie einige höhere Kohlenwasserstoffe und Polycarbonsäuren ge
Der gesamte Vorgang ist durch folgendes Schema darzustellen:



Mesitylen ergab unter ähnlichen Bedingungen 13,6 Proz. der T *Pentamethyldiphenylmethan*, 0,7 Proz. *Dihydrotetramethylanthrace* Spuren s-Dimethylbenzaldehyd und reichlich höhere Kohlenwasse — Die aus Toluol erhaltene Fraktion vom Sdp. 277 bis 295° erg Behandlung mit CrO_2Cl_2 *p-Tolylphenylketon*, ferner ein mit Bl Anthrachinon lieferndes Öl, also wohl *o-Tolylphenylketon* und *Anth* Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ resultierten Benzoësäure, Tere säure, o-Phtalsäure, p- und o-Benzoylbenzoësäure, womit die Ggv *o-* und *p-Tolylphenylmethan* bewiesen sein dürfte. Aus Mesitylen Vf. das Pentamethyldiphenylmethan, kristallisiert neben einem *K wasserstoff vom Smp. 132 bis 133°* und $Sdp._{763}$ 350°. Blätter Prismen aus A. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte dieser K wasserstoff das *1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracen*, $C_{18}H_{20}$, Analysenzahlen ergaben keinen sicheren Aufschluß. *B*

T. Estreicher. Zur Kenntnis des sekundären Butylbenzols Das *sekundäre Butylbenzol*, $(CH_3)(C_2H_5)CH.C_6H_5$, ist aus α-Brom benzol und Zinkäthyl[2]), ferner durch Einw. von $AlCl_3$ auf n- benzol[3]) erhalten, aber bisher noch wenig untersucht worden. Vf. fest, daß, während n-Propylbenzol durch $AlCl_3$ nicht in Isopropyl übergeführt wird, n-Butylbenzol in der Kälte teilweise, beim Er fast quantitativ in Isobutylbenzol übergeht. Letztere Rk. verläuft besonders gut, wenn man nach Radziewanowski[4]) an Stel fertigen $AlCl_3$ Aluminiumspäne + $HgCl_2$ in Bzl.-Lsg. anwendet. *Darst. des sekundären Butylbenzols* läßt man 56 g n-Butylchlor 200 g Bzl. gelöst, in eine sd. Mischung von 3 g Al-Spänen + 45 g in 240 g Bzl. eintropfen. Nachdem die Rk. schwächer geword gibt man noch 0,5 g Al + 7 g $HgCl_2$ nach. Die Fraktionierung l 64 g sekundäres Butylbenzol und größere Mengen höherer Kohlenw stoffe, welche durch Nachbehandlung mit $AlCl_3$ nach Radziewan (l. c.) noch 13,5 g sekundäres Butylbenzol ergaben. *Sekundäres N butylchlorid (2-Chlorbutan)*, $CH_3.CHCl.C_2H_5$, konnte durch Sättig mit wenig W. verd. sekundären Butylalkohols mit trockener HCl i kühlung und darauffolgendes mehrstündiges Erhitzen über 100° er werden. Bewegliche Fl. von ätherartigem Geruch, $D._0^0$ 0,8948, S 66,5°. Dasselbe gibt mit Al + $HgCl_2$ in Bzl.-Lsg. 82,5 Pro Theorie an *sekundärem Butylbenzol* neben geringen Mengen eines K wasserstoffs $C_{18}H_{10}$ (?). Voluminöse Blättchen vom Smp. 123 bis Sdp. oberhalb 250°. Das *sekundäre Butylbenzol* besitzt einen cha

[1]) Ber. 33, 436—443. — [2]) Ber. 9, 260; vgl. JB. f. 1876, S. 8 [3]) Monatsh. Chem. 9, 620, 842; vgl. JB. f. 1888, S. 836. — [4]) Ber. 27, 28, 1138; vgl. JB. f. 1894, S. 1257; f. 1895, S. 1514.

ch, $D._0^0$ 0,8763, $D._0^{20}$ 0,8606. $Sdp._{742,4}$ 173,2 bis 174,2°. i 213° 4,765. Mit schwach rauchender H_2SO_4 entsteht *olsulfosäure*, $C_4H_9.C_6H_4.SO_3H$, Kristalle, Smp. 84 bis 85°. ıft zerfließlich. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$. ättchen. *K-Salz*, $C_{10}H_{13}O_3SK$, konzentrisch gruppierte *p-sek.-Butylphenol*, $C_4H_9.C_6H_4.OH$, durch Verschmelzen mit KOH. Seideglänzende Nadeln aus A. Smp. 53 $_6$ 239,5 bis 240,5°. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, ent- *at*, $C_4H_9.C_6H_4.O.CO.CH_3$, anisartig riechende Fl., . *Bsch.*

ı. Über das ätherische Öl des Holzes der Tanne (Pinus Bei Darst. der Sulfitcellulose wird am Ende des Koch- *h. Öl* abgeblasen, welches bisher allgemein für Terpentinöl . Nach den Analysen des Vfs. liegt hier aber *p-Cymol*, von Terpenkohlenwasserstoffen ganz frei ist. Das p-Cymol, se Weise leicht erhältlich ist, ergab bei der Oxydation egemisch *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2$-1,4; ferner beim ler 5 fachen Menge konz. H_2SO_4 eine *p-Cymolmonosulfo- aryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, in seideglänzenden allisiert. *Bsch.*

czycki. Über drei normale Butyltoluole[2]). — Durch -Propylbromid und den drei Xylylbromiden mit metalli- ehen die drei isomeren *n-Butyltoluole.* Als Nebenprodd. hlenwasserstoffe, welche höher als 300° sieden. Die ind farblose, angenehm riechende und stark lichtbrechende *ltoluol*, $D.^{18,3}$ 0,87135, Sdp. 200 bis 201°, $n_D^{18,3}$ 1,49662; , $D.^{18,4}$ 0,86354, Sdp. 197 bis 198°, $n_D^{18,4}$ 1,49315; *p-n-* ^{4,2} 0,6818, Sdp. 198 bis 199°, $n_D^{14.2}$ 1,4912. Das Mol.-Gew. as p-Butyltoluol, welches Kelbe und Baur[3]) aus Harz- llt haben, ist mit dem n-p-Butyltoluol des Vfs. nicht *Lw.*

ıer und A. Spilker. Über Inden- und Cumaronharz[4]). $C_6H_4<^{CH}_{O}>CH$, und Inden, $C_6H_4<^{CH}_{CH_2}>CH$, werden dem oberhalb 160° sd. Anteile des Schwerbenzols ge- *Inden* wird mit Pikrinsäure ausgefällt, doch resultiert nügend reines Prod. Vff. versuchten deshalb, durch Be- Schwerbenzols mit H_2SO_4 von geeigneter Konz. Inden u verharzen und dieselben in Form dieser Polymerisations- nen. — Wird reines, mit Bzl. verd. Cumaron mit H_2SO_4 wird dasselbe der Hauptsache nach in ein in Bzl. l. Harz geführt, während aus der Abfallsäure kleinere Mengen d Bzl. unl. braunen Pulvers fällbar sind, welch letzteres $(C_8H_6O)_x$ hat. H_2SO_4 mit 80 Proz. Säurehydrat liefert lich l. Harz. Die Bildung unl. Polymerisationsprodd.

, 2343—2344. — [2]) Bull. de l'acad. d. sciences de Cracovie n. Centr. 71, II, 468—469. — [3]) Ber. 16, 2562; vgl. JB. f. [4]) Ber. 33, 2257—2264.

nimmt jedoch mit der Konz. der Säure zu, so daß z. B. eine Säu 95 Proz. Säurehydrat das Cumaron aus 2%iger Bzl.-Lsg. fast tativ ausfällt. Bei der Polymerisation des Cumarons wird nur Wärme frei, SO_2 entweicht nicht, und Sulfurierung des Harzes tr bei einem großen Überschuß von Säure ein. *Cumaronharz*, Sm bis 108°, D.[19] 1,25, Mol.-Gew. 473 = $4\,C_8H_6O$. Beim Erhitz Harzes begann bei 300° unter Schäumen die Zers. Bis 350° g Öl über (²/₃ der angewandten Substanz) von D.[15] 1,045. De bildet ein schnell erstarrendes Pech. Aus dem Destillat konnten Ausschütteln 17 Proz. Phenole erhalten werden, welche zu 80 Pr *Phenol*, $C_6H_5.OH$, bestanden; in den höher sd. Anteilen war *o phenol*, $C_2H_5.C_6H_4.OH$, zugegen. Die Parallelversuche wurd einem etwa 90%igen *Inden* ausgeführt, das u. a. Methylcumar hielt. Die Verharzung trat unter starker Wärmeentbindung sch einer Säure von 75 Proz. Säurehydrat ein. Nach Abscheidung der aus Fremdkörpern bestehenden Harzfällungen wurde *Parainden* er 20 g Inden ergaben 14 g in Bzl. l. und 3,7 g in Bzl. unl. Harz, letzteres 2,3 Proz. Asche enthielt und Cumaronharz darstellte Analyse des l. Harzes zeigte, daß Parainden, $(C_9H_8)_x$, vorlag. etwa 210°; bei 290 bis 340° tritt Zers. ein. 100 g Harz gaben W. und SO_2 in Spuren, 65 ccm Öl von D.[1,02] und 27 ccm Pech. enthielt 3 ccm Phenole (meist o-Kresol), etwa 50 Proz. Inden, *Hydrinden*, C_9H_{10}. Inden gibt unter gewissen Bedingungen mit den *Schwefelsäuremonohydrindenester*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.O.SO_2.OH}{CH_2}>CH_2$, Ba-Salz in gelben Blättchen kristallisiert, während die *freie Est* sich leicht in Parainden und Schwefelsäure spaltet. Zur Verarb von rohem, von Basen und sauren Ölen befreitem, bei 155 bis 1 Schweröl wurde dasselbe mit Schwefelsäure zunächst durchg Nach dem Abblasen mit Dampf blieben Cumaron- und Inde zurück. 6000 g dieser Harze wurden im geräumigen Kolben la auf 300° erhitzt. Destillat 3000 g. Aus diesem wurden durch 315 g saure Öle (mit etwa 80 Proz. o-Kresol) entfernt. Der Re 371 g Vorlauf bis 168°, dann 968 g Cumaron und Hydrinden Sdp. 168 bis 172°, ferner 116 g vom Sdp. 172 bis 200° und Rückstand. Aus dem Cumaron-Hydrindengemisch läßt sich das *Cu* leicht abscheiden und das *Hydrinden* aus den Mutterlaugen durch abblasen, so daß hierdurch die Gewinnung beider Stoffe technis reicht ist. *B*

F. Stanley Kipping und Harold Hall. Neue Synthes Inden [1]). — Das synthetisch schwer zugängliche *Inden*, welche den Untersuchungen von Perkin und Révay [2]) mit dem aus dem kohlenteer isolierten Prod. nicht identisch sein soll, bereiteten Vff. wi in großer Menge. α-Hydrindon wurde aus Phenylpropionsäure b dann wurde es in Hydrindoxim verwandelt, letzteres zu α-Hydrin red. und das Hydrindaminhydrochlorid durch Erhitzen in Inde

[1]) Chem. Soc. J. 77, 467—473. — [2]) Daselbst 65, 228; vgl. JB. f S. 1565.

rlegt. In analoger Weise erhält man aus Trimethylhydrindamin-en und $N(CH_3)_3HJ$. Das beim Erhitzen von *Hydrindamin-rid* auf 250° gewonnene *Inden* hat den Sdp.$_{749,6}$ 181 bis 181,3°. von CH_3J auf Hydrindamin entsteht in äth. Lsg. das *Tri-rindaminjodid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \\ CH[N(CH_3)_3J]\end{matrix}>CH_2$, schöne sechsseitige aus Methylalkohol, Smp. 198° unter Zers. In Nadeln erhält Verb. aus methylalkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. Beim Erhitzen aus dem Trimethylhydrindaminjodid Inden (Sdp.$_{749}$ 181°) und laminhydrojodid (Nadeln, Smp. 253°). Identifiziert wurde das rch sein Pikrat (Smp. 98°), sowie durch seine Benzaldehydverb. istalle, Smp. 133 bis 134°). Durch weitere Versuche haben Vff. lt, daß das von ihnen dargestellte Inden mit dem von Perkin ay gewonnenen Prod. identisch ist, und daß es nur ein Inden r die $D._4^4$ fanden Vff. die Werte 1,0079 bis 1,0082. *Tr.*

Marckwald. Über die Alkylierung des Indens[1]). — Schon hat Vf. darauf aufmerksam gemacht, daß die Methylengruppe s (I) infolge des acidifizierenden Einflusses der benachbarten ndung äußerst reaktionsfähig ist. Obgleich das Inden durch n Natriumalkoholat und Halogenalkylen nicht zu alkylieren ist, t dies doch nach dem Verfahren von Nef[2]) durch die Einw. genalkyle auf Inden bei Ggw. von festem kaustischen Alkali. *nden* (II) entsteht, wenn etwa die gleichen Gewichtsmengen d Benzylchlorid mit der $1^1/_2$fachen Menge gepulverten Ätz-Stunden auf 160° erhitzt werden. Das Benzylinden ist ein es, gelbes Öl vom Sdp.$_{15}$ 230 bis 235°.

$\begin{matrix}CH_2 \\ CH\end{matrix}\geqslant CH$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_2.C_6H_5) \\ CH=\!=\!=CH\end{matrix}>$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3) \\ CH=CH\end{matrix}>$

nden (III), erhalten durch Erhitzen von Inden mit der n Gewichtsmenge CH_3J und KOH, ist eine farblose Fl. vom bis 200°. Ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs, mit 1 ccm SO_4 übergossen, gibt eine tief bordeauxrote Lsg. von schwach uorescenz, welche beim allmählichen Verdünnen mit W. einen rot gefärbten, dann weißen Niederschlag abscheidet. Die der Lsg. unterscheidet das α-Methylinden charakteristisch vom d dem bekannten γ-Methylinden. *Bsch.*

. Colman und J. F. Smith. Bestimmung des Naphtalins im ngase[4]). — Wird das Steinkohlengas durch eine wäss. $^1/_{20}$ n-Pikrinsäure geleitet, so bildet sich eine Doppelverb. des Naphta-Pikrinsäure, welche mit freiem Naphtalin vermischt ausfällt. Lsg. und Niederschlag nach Küster[5]) behandelt, so gelingt *Naphtalin* in das Pikrat überzuführen. Durch Rücktitration rbrauchten Pikrinsäure läßt sich die gebundene und so das bestimmen. Die Resultate sind sehr befriedigend. In der

r. 33, 1504—1505. — [2]) Ber. 28, 1501; vgl. JB. f. 1895, S. 1517. Chem. 310, 316. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 128—130. — [5]) Ber. vgl. JB. f. 1894, S. 2706.

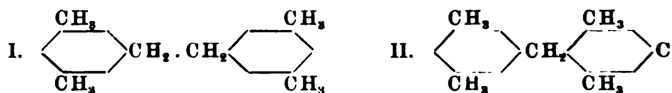
Abhandlung wird noch ein App. zur Regulierung des für die Ve
nötigen Gasdrucks beschrieben. B

R. W. Allen. Naphtalindampf im Steinkohlengas [1]). — V
mittelte die Naphtalinmengen, welche zur Sättigung von Leuchtga
verschiedenen indifferenten Gasen, wie Luft, H und CO_2, bei ve
denen Temperaturen nötig sind. Er fand, daß eine geringe, für a
genannten Gase aber gleich große Menge Naphtalin erforderlich i
ein gegebenes Vol. Gas bei gewöhnlicher Temperatur zu sättigen.
Menge wird durch die Ggw. von Bzl. oder anderen Kohlenwasser
in diesen Gasen nicht geändert, solange diese in zur Sättigun
Gases unzureichenden Mengen darin enthalten sind; sie wird aber
Sättigung mit den Dämpfen dieser Stoffe beträchtlich vermehrt.
geringe Mengen *Naphtalin* lassen sich im Gase nachweisen, inden
das Naphtalin in Nitronaphtalin und dieses durch Oxydation in
phtalsäure überführt. Leuchtgas, welches beim Ausströmen au
Gasbehälter weniger Naphtalin enthält, als zur Sättigung bei der ni
erreichbaren Temperatur oder zur Bildung fester Ausscheidungen
ist, gibt in den Röhren doch wieder Naphtalinausscheidungen. Vf.
dies am besten durch das Vorhandensein eines unbeständigen K
erklären zu können, der unter geeigneten Bedingungen mit de
handenen Kohlenwasserstoffen Naphtalin zu bilden imstande ist.

W. Irwin. Die Ablagerung von Naphtalin in Gas-Haup
Anschlußrohren [2]). — Vf. weist darauf hin, daß das *Naphta*
Leuchtgas durch seine Ablagerungen in den Rohren viel zu s
macht, und führt Mittel zur Verhütung derselben an. B

R. W. Allen. Der Maximaldruck des Naphtalindampfes [3]). —
diese Arbeit ist an früherer Stelle [4]) berichtet worden. B

M. Weiler. Zur Aufklärung der Wurtz-Fittigschen Sy
4. Mitteilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natr
— Bei Einw. von Na auf Brommesitylen in Mesitylenlsg. wird
Dimesityl gebildet [6]), sondern es entsteht als Hauptprod. *s-Tetra*
dibenzyl (Formel I), und als Nebenprod. *Pentamethyldiphenyl*
(Formel II), außerdem ein kristallinisches Gemisch dieser beiden
und ein *gelbes, violett fluorescierendes Öl.*



Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs (Formel I) wurde durc
dation zu Trimesinsäure, Bildung eines Kernhexabromids und
isomerer Tetranitroprodd. bewiesen, außerdem gibt das aus s-Di
benzaldehyd (aus Mesitylen) erhaltene s-Tetramethylbenzoin mit H
einen mit dem obigen identischen Kohlenwasserstoff, wonach sein
stitution die unter Formel I angegebene sein muß. Das Prod. (For
konnte durch $KMnO_4$ zu *Benzophenonpentacarbonsäure* oxydie

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 209—211. — [2]) Daselbst, S. 314—
[3]) Chem. Soc. J. 77, 400—416. — [4]) JB. f. 1899, S. 1499. — [5]) Ber.
—345. — [6]) Vgl. Jannasch u. Weiler, Ber. 27, 2523; vgl. JB.
S. 1269.

hetisch erhalten werden: Mesitoylchlorid und Mesitylen bilden w. von $AlCl_3$ Mesitoylmesitylen; dieses wird durch HJ + P ptsächlich zu *Mesitylensäure* und *Mesitylen* gespalten, aber kstaub und wäss.-alkoh. Kali zu *Pentamethylbenzhydrol* red., mit HJ + P den Kohlenwasserstoff (Formel II) liefert. Das ließ sich zu wenig *Benzophenonpentacarbonsäure* und einer zbaren Säure, vermutlich *Diphenylhexacarbonsäure*, oxydieren. wurde durch ihr wl. Ba-Salz isoliert. *Methylester*, zackige vom Smp. 202 bis 204°. Kristallisiertes Mesitylbromid setzt lesitylen und in Bzl. mit Na leicht um und liefert in guter dieselben Prodd. wie Brommesitylen. — *Experimentelles.* Reines *tylen* wurde aus reinem Acetonmesitylen durch Bromieren in unter Zusatz von J hergestellt. Dasselbe reagiert gegen g. von $AgNO_3$ nicht, während nach Zusatz von $^1/_4$ Proz. omid AgBr ausfiel. Brommesitylen liefert bei der Rk. mit t in Mesitylenlsg. sehr beständige blaue Zwischenprodd., die ngeres Kochen zu einem Kohlenwasserstoffgemisch zerlegt aus dem durch Dest. und Kristallisation aus A. die oben er- Prodd. neben regeneriertem Mesitylen erhalten werden. *omid* wird durch Bromieren von heißem Mesitylen nach [1]), aber nicht in fast theoretischer Ausbeute, wie derselbe an- vonnen, sondern es konnten höchstens 65 Proz. der Theorie werden. Mesitylbromid bildet mit Na ein himmelblaues prod., welches durch längeres Sieden zers. wird. Mesitylen ur geringer Menge regeneriert, die Ausbeute an kristallinischen sserstoffen ist gut. *s-Tetramethyldibenzyl*, $C_{18}H_{22}$, Smp. 77 Sdp.$_{763}$ 332 bis 332,5°. *Pentamethyldiphenylmethan*, $C_{18}H_{22}$, bis 68°, Sdp.$_{763}$ 328,5 bis 329°. *Synthese des s-Tetramethyl-* s-Dimethylbenzaldehyd, aus Mesitylbromid beim Kochen mit erhalten, geht durch KCN in sd. wäss.-alkoh. Lsg. in *s-Tetra- zoin*, $C_{18}H_{20}O_2$, über. Schwach gelbe Tafeln aus A., Smp. 93 Red. kalte Fehlingsche Lsg. Durch HJ + P entsteht bei *tramethyldibenzyl* neben einem *nicht flüchtigen, kristallinischen* n Smp. 72 bis 75°. — *Pentamethyldiphenylmethan* geht beim n in der Kälte in Ggw. von J über in *Tetrabrompentamethyl- ethan*, $C_{18}H_{18}Br_4$, farblose Tafeln oder dicke Nadeln aus Bzl., bis 232°. Pentamethyldiphenylmethan wird in Eisessig durch t ganz verbrannt. In geringer Menge konnten gelbe Nadeln . 229 bis 232° *(1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon?)* gewonnen In sd. W. entsteht durch $KMnO_4$ eine *Säure*, $C_{18}H_{10}O_{11}$ *enonpentacarbonsäure?)*, kleine Prismen aus W.; sintert bei 355°, ohne zu schmelzen. *Benzophenonpentacarbonsäurepenta- r*, $C_{23}H_{20}O_{11}$, erhalten durch PCl_5 und Holzgeist, konzentrisch e Nadeln; schließt Holzgeist ein und zeigt erst nach dem bei 100° den Smp. 146 bis 147°. Aus Pentamethyldiphenyl- nd CrO_2Cl_2 in CS_2-Lsg. entsteht *Mesitoylmesitylen*; daneben *Chlorid*, $C_{18}H_{21}Cl$, und Aldehyde. *Pentamethylbenzhydrol*, $= (CH_3)_2 . C_6H_3 . CH(OH) . C_6H_2 . (CH_3)_3$, entsteht quantitativ

---

[1]) er. **16**, 1577; vgl. JB. f. 1883, S. 539.

aus Mesitoylmesitylen durch Zinkstaub und wäss.-alkoh. KOH. Prismen aus A. oder Ligroin, Smp. 98 bis 99°. Durch sd. Essi anhydrid entsteht *Pentamethylbenzhydrolacetat*, $C_{20}H_{24}O_2$, farblose eckige Blättchen vom Smp. 111,5 bis 112°. Aus dem Benzhyd steht durch HJ + P beim Kochen *Pentamethyldiphenylmethan*.

G. Boeris. Kristallform des Tolans[1]). — Vf. hat das $C_6H_5.C:C.C_6H_5$, kristallographisch bestimmt und gefunden, d selbe dem monoklinen Kristallsystem angehört. Die Arbeit brin Übersicht der Achsenverhältnisse und Winkel nicht nur des sondern der schon früher[2]) bestimmten Körper Stilben, Diben Azobenzol.

	Achsenverhältnis	Wi
Tolan	$a:b:c = 2{,}21081:1:1{,}35990$	$\beta =$
Stilben	$a:b:c = 2{,}17015:1:1{,}40033$	$\beta =$
Dibenzyl	$a:b:c = 2{,}08060:1:1{,}25217$	$\beta =$
Azobenzol	$a:b:c = 2{,}10756:1:1{,}33123$	$\beta =$

Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie in Verfahren zur Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens au anthracen. [D. R.-P. Nr. 111359][3]). — Das durch Schmelz partielles Kristallisieren zunächst 45 bis 50%ige Anthracen w KOH bei etwa 260° geschmolzen. Hierbei bilden sich zwei Sc die untere aus flüssigem *Carbazolkalium*, die obere aus *Anthra* stehend. Dieselben werden getrennt und aus dem Anthracen da *anthren* durch Waschen mit einem Kohlenwasserstoff, besond gewöhnlichem Handelsbenzol, vollständig entfernt.

Thomas Wilton in Beckton, Grafsch. Essex, England. Ve zum Reinigen von Anthracen. [D. R.-P. Nr. 113291][4]). — Du handlung von Rohanthracen mit flüssigem NH_3 unter Druck ge Verunreinigungen desselben in Lsg.

M. Gomberg. Ein Beispiel von dreiwertigem Kohlenstof phenylmethyl. (Vorläufige Mitteilung[5]). — Bei Einw. von Ag, besten aber Zn auf Triphenylchlor- bzw. Triphenylbrommethan e eine O-haltige Verb., das *Ditriphenylmethylperoxyd*, $(C_6H_5)_3C.O.O.C($ sechsseitige Kristalle aus CS_2, Smp. 185 bis 186°. Die gleich kann auch durch Einw. von Na_2O_2 bzw. BaO_2 auf Triphenylchlor und durch Einw. von O auf Triphenylmethyl erhalten werden. konz. H_2SO_4 geht das Peroxyd in das *Carbinol* über: $(C_6H_5)_3$ $.C(C_6H_5)_3 + H_2O = 2(C_6H_5)_3C.OH + O$. Mit rauchender HN steht aus dem Peroxyd das *Ditrinitrophenylmethylperoxyd*, $(C_6H_4$ $.O.O.C(C_6H_4NO_2)_3$, Kristalle aus Nitrobenzol durch P.Ä. fällbar. man bei der Behandlung von Triphenylhalogenmethan mit Ag, H Zn den Luftsauerstoff sorgfältig aus, so erhält man eine unge Verb., der Vf. auf Grund ihrer Eigenschaften die Zus. eines *Tri*

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 382—383. — [2]) Daselbst [570 und 579. — [3]) Patentbl. 21, 868. — [4]) Daselbst, S. 1279. — [5]) Chem. Soc. J. 22, 757—771.

$_6H_5)_3\equiv C$, zuschreibt. Sobald diese Verb. an der Luft mit O ng kommt, geht sie in das Peroxyd über, welchen Vorgang die Formel $2(C_6H_5)_3C + O:O = (C_6H_5)_3.C.O.O.C(C_6H_5)_3$ Chlor und Brom wirken addierend, aber auch substituierend. CS_2-Lsg. bei 0° vom Triphenylmethyl sofort entfärbt unter on Jodtriphenylmethyl, $(C_6H_5)_3CJ$, welches eine sehr un- Verb. darstellt. *Bsch.*

mberg. Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwertigem Kohlen- Über die Arbeit ist schon an einer früheren Stelle [2]) berichtet *Bsch.*

Halogenderivate.

ard Löwenherz. Über die Zersetzung der organischen bindungen in amylalkoholischer Lösung durch Auflösen von — Vf. hat zu einer amylalkoh. Lsg. der Halogenverb. (Chlor- ombenzol, Jodbenzol, Benzylchlorid, Isobutyljodid, Isobutyl- tallisches Na gegeben und von Zeit zu Zeit nach vorherigem rmittelt, wieviel Na gelöst und wieviel Halogen hierdurch ist. Es ist fraglich, ob bei dieser Rk. der nascierende H me ist. Vf. hat, um die bei diesen Zersetzungen erhaltenen miteinander vergleichen zu können, die Interpolationsformel

$og \frac{a}{a-x}$ aufgestellt, in der (Na) das aufgelöste Na, a die ur- vorhandene Halogenverb. und x die zers. Menge derselben Für die Konstante k, welche hier keine Reaktionsgeschwindig- ckt, wählt Vf. die Bezeichnung *„Nutzeffekt“*. Bei 0,1 g-Mol. g. wurden als mittlere Konstanten erhalten *Jodbenzol* 0,363, 0,348, *Benzylchlorid* 0,342, *Isobutyljodid* 0,337, *Isobutyl-* 22. Bei 0,025 g-Mol. in 1 kg Lsg. *Jodbenzol* 0,243, *Brom-* 05. Aus den Konstanten ergibt sich, daß die Verbb. sich lle in ungefähr gleicher Weise zers. Bei 50° ist der Nutz- llenderweise kleiner als bei 25°. *Tr.*

st Klages und C. Liecke. Über eine Gesetzmäßigkeit bei tung von Halogen aus dem Benzolkern [4]). — Die Arbeit läßt szug nicht wiedergeben. Es wird von den Vffn. an einer sehr ahl von Beispielen gezeigt, daß, während die Abspaltung des , –COR, aus dem Benzolkern durch die Ggw. von Alkyl- o- oder di-o-Stellung erleichtert wird, diese Gruppen aber p-Stellung von keinem Einfluß sind, die Verhältnisse bei der von Halogenen aus dem Benzolkern durch Erhitzen mit liegen. In diesem Fall ist die Wirkung der Alkylgruppe in tellung gleich, während Alkyle in m-Stellung von geringem f den Verlauf der Rk. sind. Demgemäß erfährt durch die ng dieser Faktoren die Abspaltung des Halogens eine Steige-

---

33, 3150—3163. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 757—771 (vgl. Referat). — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 477—493. — [4]) J. pr. 1, 307—329.

rung: Alkyle in di-o-Stellung üben die gleiche Wirkung wie zw
in o-p-Stellung aus, während die Wirkung zweier Alkyle in m-
dazu in Gegensatz tritt. Alkyle sind daher nicht nur im S
O. Meyerschen Auffassung in o- und di-o-Stellung, sondern a
die „negativen Reste: Cl, Br, J, NO_2, COOH", befähigt, in o-p-
auf den Verlauf einer chemischen Rk. zu wirken.

A. Edinger und P. Goldberg. Über die Bromierung fe
tischer Kohlenwasserstoffe[1]). — Analog dem Jodschwefel (vg
stehendes Referat) wurden auch Chlor- und Bromschwefel
Halogenisierung untersucht. Es zeigte sich, daß die Chlorier
mittelst Chlorschwefel eine schlechte Ausbeute liefert, während
Verwendung von Bromschwefel, bei genauer Befolgung der Met
Vff., 80 bis 95%ige Ausbeute an Bromprodd. erhalten werd
entstehen fast nur Monobromderivate, und zwar kernsubstituie
Ausnahme des Durols, bei dem bis jetzt stets das Dibromprod
wurde. Es wurden folgende Verbb. erhalten: *Brombenzol*,
Sdp. 157°; *o-Bromtoluol*, C_7H_7Br, Sdp. 181°; *p-Bromtoluol*, Sm
Sdp. 185°; *Brom-o-xylol* (1:2:4), C_8H_9Br, Sdp. 205°; *Brom-*
(1:3:4), C_8H_9Br, Sdp. 205°; *Brom-p-xylol* (1:4:2), C_8H_9
205°; *Brommesitylen*, $C_9H_{11}Br$, Sdp. 225°; *Dibromdurol*, C_1
Smp. 196°; *Brompentamethylbenzol*, $C_{11}H_{15}Br$, Smp. 160,5°;
naphtalin, $C_{10}H_7Br$, $Sdp._{17}$ 168°.

A. Edinger und P. Goldberg. Über die Jodierung fe
tischer Kohlenwasserstoffe[2]). — Da der Jodschwefel beim E
mit einer HNO_3, D. = 1,2, schon gespalten wird, konnte man
menge dieser beiden Substanzen für Jodierungszwecke verwend
der Verlauf dieser Rk. durch Entstehung von nascierendem
dem im Entstehungszustande befindlichen und in Ggw. von H
H_2SO_4 übergehenden S oder durch die Wirkung der fertigg
H_2SO_4 und HNO_3 auf nascierendes J zu erklären ist, konnte no
festgestellt werden. Es ist auf diesem Wege möglich, das J d
den Kern der aromatischen Verbb. einzuführen, ohne daß das
Seitenkette angreift. Es wurden nur Monojodverbb. erhalten. J
C_6H_5J, wurde nach diesem Verfahren in 20%iger Ausbeute
Die Ausbeute erhöht sich aber auf 50 Proz., wenn man als Verdü
mittel P. Ä. bei dieser Rk. verwendet. Dieselbe Wirkung des P. Ä
auch in den weiter unten beschriebenen Fällen beobachtet. Es e
sich ferner, eine etwas stärkere HNO_3 zu nehmen, als gerade z
des Jodschwefels notwendig ist, ebenso das Anderthalbfache der
neten Menge des letzteren anzuwenden. — Aus Toluol wurde
Gesamtausbeute von 60 bis 70 Proz. ein Gemisch von o- un
toluol erhalten. Die Struktur dieser Isomeren wurde nachgewi
dem das *p-Jodtoluol*, Smp. 35°, in die schon bekannte p-Jo
säure durch Oxydation mit $KMnO_4$ und HNO_3 übergeführt
während das *o-Jodtoluol*, Sdp. 202°, auf demselben Wege in di
benzoësäure verwandelt wurde. — Aus m-Xylol entsteht in 7
Ausbeute das *Jodmetaxylol* ($J:CH_3:CH_3$ = 1:2:4), Sdp. 2
durch $KMnO_4$ oder HNO_3, D. = 1,25, zur schon bekannten J

[1]) Ber. 33, 2883—2885. — [2]) Daselbst, S. 2875—2883.

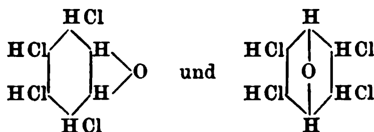
$CH_3 : COOH = 1:2:4$), oxydiert wird. Verwendet man starke
entsteht unter Übertragung von J-Atomen eine *Dijodiso-*
, $C_8H_4O_4J_2$, Smp. 190°, unter Bräunung, deren Cu-Salz mit
O kristallisiert. — Aus o-Xylol entsteht das *Jod-o-xylol*
$: J = 1:2:4$), Sdp. 225°, das durch Oxydation die schon be-
Jodphtalsäure und eine mit der obigen identische Dijodphtal-
rt. Die *β*-Jodphtalsäure liefert ein schwer l. saures *Ba-Salz*,
OH)(COOba). — Aus p-Xylol entsteht das *Jod-p-xylol* (CH_3
$= 1:4:2$), Sdp. 217°, in 70%iger Ausbeute. — Aus Mesitylen
h das *Jodmesitylen*, ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : J = 1:3:5:2$), Smp.
70%iger Ausbeute. — Aus Durol entsteht *Monojoddurol*,
Smp. 75°, in 80%iger Ausbeute. — Aus Pentamethylbenzol
las *Jodpentamethylbenzol*, $C_{11}H_{15}J$, Smp. 127°, in 80%iger
— Aus p-Cymol entsteht, neben Oxydationsprodd., in einer
von 30 bis 35 Proz. *Jod-p-cymol*, $C_{10}H_{13}J$, $Sdp._5$ 80°. — Aus
entsteht nach diesem Verfahren ein Gemenge von Jodnaphtalin
naphtalin. Das Jodnaphtalin ist ebenfalls ein Gemenge von
Jodnaphtalin, Smp. 54°, und viel *α-Jodnaphtalin*. — Es geht
Versuchen hervor, daß nach dem Verfahren der Vff. besonders
verschiedenen gemischt-aromatischen Kohlenwasserstoffe im
rt werden können. In manchen Fällen ist dieses Verfahren
meyerschen Rk. vorzuziehen. *Lw.*

l. Swarts. Über einige Fluorderivate des Toluols. (II. Mit-
— In seiner früheren Mitteilung [2]) berichtete Vf. über die
SbF_3 auf das Trichlortoluol. Bei höherer Temperatur bildete
nehr Trifluor- als Difluorchlortoluol. Jetzt fand der Vf., daß,
bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, die Rk. langsam ver-
e ist erst nach 14 Tagen vollendet — und eine fast theoretische
von *Difluorchlortoluol*, $C_6H_5CClF_2$, Sdp. 142,5°, erhalten wird.
en sich geringe Mengen von Trifluor- und Dichlorfluortoluol.
pe $-CClF_2$ wird viel schneller angegriffen als $-CF_3$. Beim
it W. am Rückflußkühler wird es unter Bildung von Benzoë-
., ja sogar an der Luft zieht es H_2O ein und liefert Benzoë-
alle. Setzt man das Difluorchlortoluol tropfenweise zur auf
hlten, rauchenden HNO_3 hinzu, so entsteht, neben m-Nitro-
re das *Difluorchlornitrotoluol-(m)*, $C_6H_4(NO_2)CF_2Cl$, Sdp. 225
unzers., farblose Fl., unl. in W., $D.^{15}$ 1,4638, $D.^{21}$ 1,4555,
43. Es ist H_2O gegenüber beständiger als das Difluorchlor-
$_2SO_4$ verwandelt die $CClF_2$-Gruppe, ebenso wie die CF_3-
Gruppe, in Carboxyl. Am besten gelingt die Nitrierung des
ortoluols, wenn man P_2O_5 zur rauchenden HNO_3 hinzufügt
5° arbeitet. Aus 50 g Difluorchlortoluol werden auf diese Weise
itrodifluorchlortoluol erhalten neben nur 3 g m-Nitrobenzoë-
urch Reduktion mit Na-Amalgam, welche mehrere Wochen in
nimmt, wird aus dem Difluorchlortoluol das *Difluortoluol*,
$_2$, Sdp. 133,5°, dargestellt. Ganz rein läßt es sich nicht er-
s wird vom Difluorchlortoluol durch Kochen mit W. getrennt,

g. Acad. Bull. 1900, S. 414—431. — [2]) Daselbst 1898, S. 375; JB. f.
72.

da das Difluorchlorderivat durch W. mit Leichtigkeit zers. wird, die Fluorderivate allein dem W. gegenüber widerstandsfähig s hitzt man das Difluorchlortoluol mit Na-Alkoholat während im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht anstatt der erwartet vom Typus $C_6H_5.C(OC_2H_5)F_2$ der Benzoësäureäthylester. — *fluortoluol*, $C_6H_5CCl_2F$, farblose Fl. von stechendem Geruch, S D.[11] 1,3138, n_D 1,5180. Durch anhaltendes Kochen mit W. zers. Beim Nitrieren in Ggw. von P_2O_5 entsteht *Dichlorfl toluol*, $C_6H_4(NO_2)CCl_2F$, blaßgelbe Fl., Sdp. 260°, D.[18] 1,408 (D. 1,50) greift es unter Verwandlung in Nitrobenzoësäure allgemeinen ist es weniger beständig als Difluorchlortoluol. Es scheinlich, daß bei Temperaturen unter 10° die Menge des fluortoluols bei der Rk. zwischen SbF_3 und Trichlortoluol e größere sein würde. Es gelang aber dem Vf. nicht, während de Dauer der Rk. die Temperatur so niedrig zu erhalten.

Roland Scholl und Wilhelm Nörr. Über die Einwirk Chlormonoxyd auf Benzol[1]). — Carius[2]) untersuchte die E HClO auf Bzl. Vff. studierten die Rk. zwischen Cl_2O (Chlorm und Bzl., in der Hoffnung, anhydridartige Verbb. von gechlort methylenalkoholen zu erhalten. Das Cl_2O wird vom Bzl. sch sehr energisch absorbiert. Die Rk. wurde daher im Dunkeln u Eiskühlung ausgeführt. Die Rk.-Prodd. waren die folgenden: *hexachlorid*, Smp. 157°, *β-Benzolhexachlorid*, Smp. 297°, *2,4,6- phenol* und die *Verb.* $C_6H_6Cl_4O$. Diese Substanz sintert gegen 6 gegen 70 bis 75° und beginnt gegen 200° sich unter schwac entw. zu zers. Bei der Dest. dieser Verb. im Vakuum geht ein dickes Öl über, das bei der erneuten Dest. zwei Fraktionen: 90 bis 92°, $Sdp._{725}$ 199 bis 201°, und II. $Sdp._{14}$ 185 bis 200° 305 bis 310°, liefert. Daß in dieser Verb. der O weder Hydroxyl- noch in der Ketonform enthalten sein kann, folgt Beständigkeit der Verb. gegen Cl_2O, Br in CS_2 und heiße, r HNO_3. Vff. nehmen daher an, daß sich der O in ätherartiger befindet. Es kommen dann zwei Formeln in Betracht:

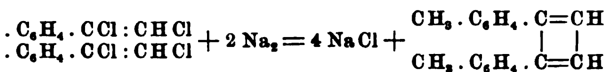


Die Äthylenoxydformel ist wegen der sich aus ihr ergebenden betreffend die Reaktionsfähigkeit eines solchen Körpers, ab Dagegen sind die Vff. geneigt, die Formel eines Tetrachlor- methylenoxyds, d. h. einer Kombination zweier Tetrahydrofurfu anzunehmen.

Franz Kunckell und F. Gotsch. Über *αβ*-Dichlorsty einige Acetylene[3]). — Der eine der Vff. hat mehrere in der Se substituierte Chlorketone hergestellt. Jetzt dehnten sie auf die die Rk. von Dyckerhoff[4]) aus, welcher durch Einw. von

[1]) Ber. 33, 723—728. — [2]) Ann. Chem. 136, 321; vgl. JB S. 327. — [3]) Ber. 33, 2654—2657. — [4]) Daselbst 10, 120; JB. f. 18

phenon und Destillieren das $\alpha\beta$-Dichlorstyrol erhielt, und er- leicht die entsprechenden Dichlorstyrole. Diese Dichlorstyrole en sie mit metallischem Na, wobei entweder die Bildung eines erivats, z. B. nach der Rk. $CH_3.C_6H_4.CCl:CHCl + Na_2$ $+ CH_3.C_6H_4.C\equiv CH$, oder die Bildung eines Vierringderivats, der Rk.



äre. Es erwies sich aber, daß sich nur Acetylenderivate, und eichlicher Menge, bilden. Es wurden folgende Verbb. dar- Aus Chlormethyl-p-tolylketon wurde durch Erhitzen mit st ein gelbes Öl, $Sdp._{75}$ 182°, erhalten, das sich als ein Ge- ies. Durch mehrfache Dest. und Erhitzen im Vakuum wurde Öl HCl abgespalten und das *p-Tolyl-$\alpha\beta$-dichloräthylen* oder *-$\alpha\beta$-dichlorstyrol*, Sdp. 245 bis 250°, $D.^{20}$ 1,2156, erhalten. hitzen mit alkoh. KOH bildet sich aus ihm das *p-Tolylchlor-* $CH_3.C_6H_4.C:C.Cl$, $Sdp._{55}$ 145 bis 150°, $D.^{18}$ 1,1142. Beim von p-Tolyl-$\alpha\beta$-dichlorstyrol mit Na in äth. Lsg. bildet sich *ylacetylen*, C_9H_8, Smp. 23°, $Sdp._{35-40}$ 60 bis 70°, $Sdp._{760}$ 168 $D.^{18}$ 0,912. — Aus Chlormethyl-o-chlortolylketon und PCl_5 das *1-Methyl-2-chlor-$\alpha\beta$-dichlorstyrol*, $CH_3.C_6H_3Cl.CCl$ dp. 270 bis 273°, $D.^{20}$ 1,3808. Auf dieselbe Weise wurde das *thyl-$\alpha\beta$-dichlorstyrol*, $(CH_3)_2C_6H_3.CCl:CHCl$, Sdp. 248 bis 1,648, und das *1,4-Dimethyl-$\alpha\beta$-dichlorstyrol*, $(CH_3)_2C_6H_3$ Cl, Sdp. 247 bis 248°, $D.^{18}$ 1,1732, dargestellt. Letztere Verb. Erhitzen mit alkoh. KOH das *p-Xylylchloracetylen*, $(CH_3)_2C_6H_3$ $Sdp._{27}$ 135 bis 140°, $D.^{19}$ 1,0743. *Lw.*

nz Kunckell und R. Koritzky. Über $\alpha\beta$-Dichlorstyrole und tylene [1]). — Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchung z Kunckell und F. Gotsch [2]). Aus Chloracetylchlorid, Äthyl- d $AlCl_3$ wurde das *p-Äthylchloracetophenon* (*p-Chloracetyläthyl-* mp. 37 bis 39°, dargestellt. Durch Erhitzen dieses Ketons mit de das *p-Äthyl-$\alpha\beta$-dichlorstyrol*, $C_2H_5.C_6H_4.CCl:CHCl$, Sdp. 1,2565, erhalten. Durch Kochen mit alkoh. KOH geht dieses das *p-Äthylphenylchloracetylen*, $C_2H_5.C_6H_4.C:C.Cl$, $Sdp._{35}$ 0°, $D.^{17}$ 1,0871, über. Behandelt man eine äth. Lsg. von p-Äthyl- rstyrol mit metallischem Na, so entsteht das *p-Äthylphenyl-* $C_2H_5.C_6H_4.C:CH$, $Sdp._{10}$ 110°, $D.^{18}$ 0,9086. — Das *p-Chlor-* *lketon*, Smp. 55 bis 56°, gibt beim Erhitzen mit PCl_5 ein Öl, bis 200°, $D.^{17}$ 1,2736, welches den Cl-Gehalt des p-Isopropyl- rstyrols hatte. Durch alkoh. KOH geht dieses Styrol in das *ylphenylchloracetylen*, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C:C.Cl$, $Sdp._{30}$ 170 $D.^{17}$ 1,0852, über. Durch *Na* wird dem p-Isopropyl-$\alpha\beta$-dichlor- Cl entzogen und es entsteht das *p-Isopropylphenylacetylen*, $.C_6H_4.C:CH$, $Sdp._{10}$ 110 bis 120°, $D.^{17}$ 0,9124. — Das *yl-$\alpha\beta$-dichlorstyrol*, $(CH_3)_3.C_6H_2.CCl:CHCl$ (1.3.5), Sdp. 285 bis 289°,

---

r. **33**, 3261—3264. — [2]) Daselbst, S. 2654—2657; vgl. vorstehendes

D.[17] 1,1998, läßt sich leicht in das *s-Trimethylphenylchlor* $(CH_3)_3 . C_6H_2 . C : C . Cl$ (1.3.5), Sdp.$_{20}$ 180 bis 190°, D.[18] 1,0349, übe *s-Trimethylphenylacetylen*, $(CH_3)_3C_6H_2 . C : CH$ (1.3.5), Sdp.$_{20}$ 168 b D.[17] 0,8731. — *Chloracetylcymol*, $(CH_3)_2CH . C_6H_3(CH_3) . CO$ Smp. 18 bis 20°. Aus ihm läßt sich das *1-Methyl-4-isopro dichlorstyrol*, $(CH_3)_2CH . C_6H_3(CH_3) . CCl : CHCl$, Sdp. = 1,1296. *1-Methyl-4-isopropylphenylchloracetylen*, $(CH_3)_2C$ $. (CH_3) . C : CCl$, Sdp.$_{40}$ 215°, D.[17] 1,0512. *1-Methyl-4-isoprop acetylen*, $(CH_3)_2CH . C_6H_3(CH_3) . C : CH$, Sdp.$_{50}$ 128 bis 130°, D. Die beschriebenen Acetylene liefern leicht zers. Na-Salze. — Di sind noch auf verschiedene Halogenketone ausgedehnt worden, noch berichtet werden soll.

M. Gomberg. Über die Darstellung des Triphenylchlorm — Vf. stellt fest, daß, entgegen den Angaben mehrerer Fors der Rk. zwischen CCl_4 und Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ sich ke von Triphenylmethan bildet, sondern daß das Hauptprod. der Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, *Triphenylchlorme* Das $AlCl_3$ stellte Vf. aus Al und trockenem Cl-Gas her, wo bis 90 Proz. der theoretischen Ausbeute erhielt. Es empfiehlt s Methode namentlich dann, wenn man flüssiges Cl zur Verfüg Es hat sich herausgestellt, daß 1 Tl. CCl_4, 3,5 Tle. Bzl. und 1,25 Tle. $AlCl_3$ die besten Ausbeuten liefern. Das $AlCl_3$ wir teilen von ungefähr 10 g hinzugefügt. Die Rk. verläuft stürmi wurde nicht gekühlt. Die Mischung wird noch eine Stunde Wasserbade erwärmt und die abgekühlte Mischung langsam u Umrühren in *dünnem Strahl* auf zerstoßenes Eis gegossen, im trichter die Benzol- von der Wasserschicht getrennt usw. Die an reiner Chlorverb. schwankt zwischen 70 und 85 Proz., wäh gleichzeitig so viel Triphenylcarbinol bildet, daß die Gesamt 90 bis 95 Proz. der Theorie erreicht. Das Triphenylchlormeth bei 108 bis 112°, während Hemilian[2]) 105 bis 115° angibt.

M. Gomberg. Darstellung von Triphenylchlormethan[3]) stellt fest, daß in seiner gleichnamigen Arbeit (vgl. vorstehendes sich ein Druckfehler eingeschlichen hat. Es soll nicht heißen: meisten Lehrbüchern wird *Triphenylchlormethan* als Hauptp Rk. angegeben," sondern *Triphenylmethan*. Ebenso teilt er schon Thorp[4]) für die Darst. des $AlCl_3$ im kleinen dieselbe wie er empfiehlt.

L. Bruner. Beiträge zur chemischen Dynamik. Dynami obachtungen über die Bromierung des Benzols[5]). — Man nahm die Bromierung des Bzl. nach der Gleichung: $C_6H_6 + Br_2 =$ $+ HBr$ zum Stillstand kommt, wenn 50 Proz. des Kohlenwa bromiert worden sind. Da diese Rk. keine umkehrbare ist, diese Tatsache den gewöhnlichen Ansichten über die Natur d

---

[1]) Ber. 33, 3144—3149 und Amer. Chem. Soc. J. 22, 752—757. 7, 1203; vgl. JB. f. 1874, S. 442. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 22 [4]) Inorg. chemical Refractions 39. — [5]) Bull. de l'académie des sc Cracovie 1900, Januar; Ref. Chem. Centr. 71, II, 257—258.

eichgewichtes widersprechen. Vf. untersuchte daher diese Rk. rt, daß er das *Br* mit der berechneten Menge Bzl. zusammen- die Probierröhre zuschmolz und bei Zimmertemperatur stehen ch Abschluß der Rk. wurde das nicht verbrauchte Br durch des im KJ ausgeschiedenen J in der üblichen Weise bestimmt. ibrombenzol, welches sich bei der Rk. ebenfalls bildet, wurde einer geringen Menge nicht berücksichtigt. Es erwies sich, daß nierung durchaus nicht bei 50 Proz. stehen bleibt, sondern mit der Reaktionsdauer sich asymptotisch dem theoretisch geforderten hert, z. B. nach 150 Tagen 94,1 Proz. Für die Geschwindig- Prozesses ist nur die Bromkonz. entscheidend, wie denn auch gg. von Br in Bzl. sich sehr lange halten. Feuchtigkeit be- gt die Bromierung, ein katalytischer Einfluß des Brombenzols vorhanden. Versuche im überschüssigen Bzl. zeigten, daß nur h bimol. Gesetz berechnete Geschwindigkeitskoëffizient einen konstanten Mittelwert liefert, während anders berechnete nten einen stetig abnehmenden Gang zeigen. Die Rk. ist also *lar*. Der katalytische Einfluß des J wird bei 1 Proz. des an- ten Bzl. durch eine 10fache, bei 2 Proz. durch eine 40fache erung der Geschwindigkeitskonstante gekennzeichnet. *Lw.*

Jacobson und A. Loeb. Notiz über Pentabrombenzol[1]). — hreiben das *Pentabrombenzol*, C_6HBr_5, welches sie aus Penta- lin erhalten haben, als mit dem von Hantzsch und Smythe[2]) n. Smp. 159 bis 160° (Hantzsch und Smythe finden 158°). ahme von Hantzsch und Smythe, daß die Angabe des Smp., Kekulé[3]) und andere Forscher machen, die den Smp. um etwa ner setzen, auf einem Druckfehler beruht, halten die Vff. für chtig, denn sie wiederholten die Versuche von Kekulé und daß das, was er für Pentabrombenzol hielt, in Wirklichkeit mbenzol war, dem wahrscheinlich Tetrabrombenzol beigemengt Um sich zu überzeugen, ob im Pentabrombenzol der Benzol- halten geblieben ist, stellten die Vff. aus dem Pentabrombenzol *tabromnitrobenzol*, Smp. 231 bis 232° (korr. 234 bis 235°), dar, durch Fe-Pulver und Eisessig zu *Pentabromanilin* red. wurde, sich als vollkommen identisch mit dem Ausgangsmaterial er- on den fünf Bromatomen sind zwei sehr beweglich und werden urch Na-Äthylat eliminiert. Die Rk. besteht aber nicht in einem Austausch der Br-Atome, sondern liefert mehrere Prodd., die ht untersucht wurden. *Lw.*

ovanni Ortoleva. Über eine neue Darstellungsweise von und Jododerivaten[4]). — In einer vorläufigen Mitteilung hatte igt, daß, wenn man aromatische Jodidchloride in Pyridinlsg. schüttelt, man Jodosoverbb. erhält. Willgerodt hält nun die e Methode des Vfs. nur für eine Abänderung der seinigen. Vf. h der Ansicht, daß die Wirkung des Pyridins sich nicht direkt enigen von anorganischen Basen deckt, hat aber, um in das

Ber. 33, 702—706. — [2]) Daselbst, S. 509 u. 520; siehe diesen JB., mat. Diazoverbb. — [3]) Ann. Chem. 137, 141; vgl. JB. f. 1866, S. 553. zz. chim. ital. 30, II, 1—15.

Arbeitsgebiet von Willgerodt nicht einzugreifen, in der Hauptsac solche Verbb. nach seiner rasch und bequem auszuführenden M dargestellt, die schon von dem genannten Forscher beschriebe *Jodosobenzol* erhält man aus $C_6H_5JCl_2$ (1 g), wenn man dessen Pyri nach und nach mit 50 ccm W. unter fortwährendem Schütteln v *Jodobenzol* bildet sich, wenn man in Pyridin gelöstes Jodbenzol i von wenig W. mit Cl behandelt. *o-Jodosotoluol* wurde aus Toly chlorid bereitet. *m-Jodosotoluol* (noch nicht bekannt), amorphe, ge unter Gasentw. bei 180 bis 185° sich zers. Masse, aus deren essig Lsg. man weiße Nadeln des *Acetats* erhält, die bei 147 bis 149 Zers. schm. *m-Jodotoluol*, weiße, flockige Masse, die bei 200° exp *p-Jodosotoluol* und *p-Jodotoluol* sind in der vorläufigen Mitteilung erwähnt. *4-Jodo-m-xylol* bildet sich nach der Methode des V 4-Jod-m-xylol. Aus dem Xyloljodidchlorid konnte die entspre Jodosoverb. nicht erhalten werden. Das vorgenannte Jodoxylol eine weiße, flockige Masse, die bei 162° explodiert. Aus Eisessig man eine gelatinöse, bei 180° explodierende Masse. *α-Jodosona* (Smp. 135 bis 145° unter Gasentw.), aus Eisessig resultiert d 170 bis 175° unter Zers. schm. *Acetat*. *α-Jodonaphtalin*, gela bei 155° explodierende Masse. *o-Jodosobenzoësäure*, weiße Nadel W.), Smp. 209 bis 210° unter Zers. Die Jodobenzoësäure, au benzoësäure in Pyridinlsg. durch Cl-Wasser zu bereiten, gelang es wurde hierbei nur die Jodosoverb. erhalten. *m-Jodosobenz* entsteht analog der o-Verb. aus m-Jodbenzoësäure, Smp. 165 bi unter Zers. *p-Jodobenzoësäure* erhält man aus der p-Jodbenzoësä wäss. Pyridinlsg. mit Cl. Das Jodidchlorid der p-Jodbenzoësäure r in Pyridinlsg. mit W. allein nicht. Die Jodoverb. explodiert b bis 202°. *o-Jodphenol* sowie *α-Jodthiophen* geben mit Cl in Pyridinlsg. weder Jodoso- noch Jodoverbb., sondern gelbe, a Prodd.

Giovanni Ortoleva. Über eine neue Bereitungsweise der J und Jododerivate [1]). — Vorläufige Mitteilung der in der vorange Arbeit beschriebenen Methode zur Darst. dieser Verbb. Dargeste beschrieben sind *Jodosobenzol*, *p-Jodosotoluol* (Smp. 105 bis 106°), *benzol* und *p-Jodotoluol*.

Eugen Bamberger und Adolf Hill. Direkte Oxydatio Jodarylen [2]). — Vor einiger Zeit stellte der eine der Vff. fest, d Hilfe des Caroschen Reagens aliphatische Amine zu den entsprec Oximen oxydiert werden können, wobei wahrscheinlich als Zwische die *β*-Alkylhydroxylamine gebildet werden. Jetzt weisen die Vff daß dieses Reagens die aromatischen Jodverbb. direkt in Jodo überführt, was entschieden einfacher als das Verfahren von Willg ist. Es wurden auf diese Weise erhalten: aus Jodbenzol *Jodo* $C_6H_5JO_2$, Verpuffungsp. 228°; aus p-Jodtoluol *p-Jodotoluol*, C_7 Verpuffungsp. bei 221° (nach Willgerodt 228°); aus o-Jodtolu *o-Jodotoluol*, $C_7H_7JO_2$, Verpuffungsp. 207° (nach Willgerodt

[1]) Giornale della Soc. di Scienze Natur. ed Economiche **23**; Ref. Centr. **71**, I, 722—723. — [2]) Ber. **33**, 533—536.

›dtoluol das noch bisher unbekannte *m-Jodotoluol*, $C_7H_7.JO_2$, ıgsp. zwischen 214 bis 221°. *Lw.*

Villgerodt. Über die Darstellung von Jodoso- und Jodo-ıgen[1]). — Die Abhandlung enthält im wesentlichen Prioritäts-nungen und Abgrenzungen des Arbeitsgebietes. *Lw.*

tanley Kipping und Harold Peters. Jodoniumverbindungen ıs JR'R''R''' und die Konfiguration des Jodatoms[2]). — Hart-ıd Victor Meyer[3]) zeigten, daß Diphenyljodoniumhydroxyd, .OH, aus einem Gemisch von Jodoso- und Jodobenzol durch mit Ag_2O und H_2O erhalten wird. Auf diese Weise wurden Vffn. mehrere Jodoniumbasen dargestellt. Aus Jodosobenzol dotoluol wurde das *Phenyl-p-tolyljodoniumhydroxyd* nach der lten: $C_6H_5JO + C_6H_4(CH_3).JO_2 + AgOH = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_4(CH_3)} \!\!> J$ gJO$_3$, das sich leicht in Form seines *Jodids*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_4(CH_3)} \!\!> J.J$, ırblose Nadeln, Zersetzungspunkt etwa 153°, isolieren läßt. asselbe Phenyl-p-tolyljodoniumjodid wurde aus Jodoso-p-toluol ›benzol durch Einw. von Ag_2O und H_2O erhalten. Daraus ß zwei von den drei Valenzen des J in bezug auf die dritte sch gelegen sind. Versuche, die Phenyl-p-tolyljodoniumbase omorphe Bestandteile zu spalten, waren bis jetzt erfolglos. s Jodid mit dem Ag-Salz der Bromcamphersulfonsäure be-so erhält man das *Phenyl-p-tolyljodoniumbromcamphersulfonat*, $)\!\!> J.SO_3.C_{10}H_{14}OBr$, das aus wäss. A. in glänzenden, gut eten Kristallen ausfällt, die Kristallwasser enthalten und keinen bestimmten Smp. besitzen. Beide, auf verschiedenen argestellte, Jodide liefern dasselbe Salz. Aus den Bestimmungen Drehungsvermögens des etwa 3,6%igen H_2O enthaltenden gt, daß das mol. Drehungsvermögen der Substanz, $[M]_D$, un-= + 283° ist. Da das mol. Drehungsvermögen der Brom-ulfonsäure in wäss. Lsg. $[M]_D = +270°$ ist, so muß ge-werden, daß die Jodoniumbase inaktiv ist. Wenn daher das phersulfonat nicht ein partiell racemisches Salz ist, kann also ß gezogen werden, daß die drei Jodvalenzen, an welche die ver-n Radikale gebunden sind, in einer Ebene liegen. Die Unter-wird fortgesetzt. *Lw.*

Villgerodt und Vincent Allen Howells. Über as-Jodoso-, d Jodoniumverbindungen aus m-Xylol[4]). — Ein Teil der von erhaltenen Resultate hat schon im Jahre 1897 Max Dienst-seiner Inauguraldissertation zu Heidelberg veröffentlicht, ohne Arbeit den Vffn. bekannt geworden ist. Dennoch veröffent-Vff. die Ergebnisse ihrer Versuche, weil sie sich nicht ganz n von Dienstbach decken. Aus essigsaurem as-m-Xylidin er-e das *4-Jod-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2J$ (1 : 3 : 4). Dieses geht, in . mit Cl behandelt, in *as-m-Xyloljodidchlorid*, $C_6H_3(CH_3)_2JCl_2$,

---

er. 33, 853—854. — [2]) Chem. News 81, 142—143. — [3]) Ber. 27, 502 JB. f. 1894, S. 1274. — [4]) Ber. 33, 841—851.

Smp. 91° unter Zers., über, welches durch Verreiben mit 20 NaOH in das *as-Jodoso-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2JO$, übergeführ Dieses liefert mit Eisessig *essigsaures as-m-Jodosoxylol*, C_6H_3($(O_2C.CH_3)_2$, Smp. 128°. Aus Jodosoxylol oder Jodosoxylolace steht durch Verreiben mit H_2SO_4 *basisch-schwefelsaures as-m-xylol*, $[C_6H_3(CH_3)_2J(OH)]_2SO_4$, fängt bei 113° zu schrumpfen zers. sich zwischen 113 bis 115° unter Gasentw. *Basisch-salpet as-m-Jodosoxylol*, $C_6H_3(CH_3)_2J(OH)NO_3$, zers. sich bei 118 Gasentw. Durch Kochen des Jodosoxylols mit W. entsteht da *Jodoxylol*, $C_6H_3(CH_3)_2JO_2$, Explosionsp. 195°. Durch Behand Jodoso- und Jodoxylol mit feuchtem Ag_2O bildet sich das *I xyloljodiniumhydroxyd*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.OH$, nur in wäss. Lsg. b Von ihm wurden folgende Salze dargestellt: *Chlorid*, $[C_6H_3$(C .Cl, Smp. 169°; *Bromid*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.Br$, Smp. 170°; $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.J$, Smp. 148° unter Zers.; *Nitrat*, $[C_6H_3(CH_3)_2$ Smp. 161° unter Zers.; *Pyrochromat*, $[(C_6H_3(CH_3)_2)_2J]_2Cr_2O_7$, sionsp. 145°. — Durch Lösen der Jodosoverb. in konz. H_2SO Kühlung und darauf folgendes Verdünnen mit Eis entsteht das *I di-as-m-xylyljodiniumhydroxyd*, $[(J.C_6H_2(.CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)$ nur in wäss. Lsg. bekannt. Es wurden folgende Salze der Ba gestellt: *Chlorid*, $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]J.Cl$, Smp. 127 b *Bromid*, $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]J.Br$, Smp. 119°; $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]J.J$. Aus dieser letzteren Verb die Vff. neue Verbb., die sie „Jodosojodiniumbasen" nennen weitere Einw. von Cl auf die im Chlf. l. Jodjodiniumverbb. Es würden sich auf diese Weise Dijodiniumbasen darstellen lass $C_6H_5.J(OH).C_6H_4.J(OH).C_6H_5$; *Pyrochromat*, $[(JC_6H_2(CH_3$ $(CH_3)_2J]_2Cr_2O_7$, Explosionsp. 109°. — Das *as-m-Xylol-p-tolyljo hydroxyd*, $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)]J.OH$, ist nur in wäss. kannt. Es wurden von ihm die folgenden Salze dargestellt: *H* *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl]_2HgCl_2$; Smp. 179°; *Jodid*, $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)J.J$, Smp. 165° *chromat*, $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)J]_2.Cr_2O_7$. — Durch Behan as-m-Xylyljodidchlorid mit Acetylensilbersilberchlorid bildet *Dichloräthyl-as-m-xylyljodiniumchlorid*, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3(CH_3)$ Smp. 171°. Ihm entsprechen die folgenden Salze: *Bromid*, [(C $(C_6H_3(CH_3)_2)]J.Br$, Smp. 160°; *Jodid*, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3(CH_3$ Smp. 95°; *Pt-Doppelsalz*, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)J.Cl]_2PtC$ setzungsp. 139°.

C. Willgerodt und Heinrich Roggatz. Über Jodoso und Jodiniumverbindungen, die sich von Jod- und Chlorjodm ableiten[1]). — *A) Jodmesitylen und Derivate desselben.* Das Jodm $C_6H_2(CH_3)_3J$, Smp. 30,5°, stellten die Vff. aus dem Mesidin Diazoverb. dar. Das *Jodosomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3JO$, wurde Jodidchlorid erhalten. Das *Mesityljodidchlorid*, $C_6H_2(CH_3)_3JC$ nur dann erhalten, wenn man Cl in eine sehr gut gekühlte Jodmesitylen in Chlf. oder Eisessig leitet. Aus Jodosomesity Eisessig entsteht das *essigsaure Jodosomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3J(O_2C$

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 423—430.

3°. Das *HNO_3- und H_2SO_4-Salz* konnten nicht rein erhalten das *Chromat* des Jodosomesitylens ist sehr zersetzlich. Aus dem esitylen wurde das *Jodomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3JO_2$, Explosionsp. halten. Das *Dimesityljodiniumhydroxyd*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J.OH$, n wäss. Lsg. bekannt. Es wurden folgende Salze von ihm dar- *Chlorid*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2JCl$, Smp. 122°; *Bromid*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2JBr$, °; *Jodid*, $[C_6H_2(CH_3)_3]J.J$, Smp. 194°; *Nitrat*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J.NO_3$, 6°; *saures Sulfat*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J.SO_4H$, Smp. 167°; *Chromat*, $H_3)_3)_2J]_2CrO_4$, Zersetzungsp. 101°; *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $[(C_6H_2$ $JCl]_2PtCl_4$, Zersetzungsp. 151°; *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $[(C_6H_2$ $JCl]_2HgCl_2$, Smp. 130°. *Phenylmesityljodiniumhydroxyd*, $[(C_6H_5)$ $H_3)_3)]J.OH$, nur in wäss. Lsg. bekannt. Seine Salze sind: $[(C_6H_5)(C_6H_2)(CH_3)_3)]JCl$, Smp. 94°; *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $[(C_6H_5)$ $H_3)_3)JCl]_2HgCl_2$, Zersetzungsp. 247°; *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $[(C_6H_5)$ $H_3)_3)JCl]_2PtCl_4$, Smp. 173°. Aus Mesityljodidchlorid und Ace- ersilberchlorid entsteht das *Dichloräthylmesityljodiniumchlorid*, $_2)C_6H_2(CH_3)_3]JCl$, Smp. 149°, dessen *Chlorplatinat*, $[(C_2H_3Cl_2)$ $H_3)_3)JCl]_2PtCl_4$, Smp. 133°. — Kühlt man nicht genügend orieren des Jodmesitylens, so erhält man das *Jodchlormesitylen*, $(CH_3)_3$, Smp. 180°. Das *Chlorjodosomesitylen*, $C_6HCl(CH_3)_3JO$, us dem *Chlormesityljodidchlorid*, $C_6HCl(CH_3)_3JCl_2$, erhalten. *res Chlorjodosomesitylen*, $C_6HCl(CH_3)_3J(O_2C.CH_3)_2$, Smp. 169°. *omesitylen*, $C_6HCl(CH_3)_3JO_2$, Smp. 222°. *Lw.*

Willgerodt und Peter Schlösser. Über α-Naphtyljodid- α-Jodosonaphtalin, $\alpha_1\alpha_1$-Dijod-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtyl, α-Naphtylphenyl- hydroxyd und Derivate derselben[1]). — Als Ausgangsmaterial as nach Noeltings Vorschrift[2]) dargestellte α-Jodnaphtalin, °. Das *α-Naphtyljodidchlorid*, $C_{10}H_7JCl_2$, aus dem Jodnaphtalin erhalten, ist, je nach dem Lösungsmittel, in dem es dargestellt ehr verschieden lange haltbar. Daher wurden die Zersetzungspp. 9 und 56° gefunden. Es zers. sich unter Entw. von HCl und J. Wochen langem Stehen der Zersetzungsprodd. scheidet sich das *aphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_7Cl.Cl_4$, Smp. 131°, ab. In größerer ildet sich hierbei das *α_1-Jod-α_2-chlornaphtalin*, $C_{10}H_6JCl$ (1:4), t über 300°. Aus ihm entsteht beim Behandeln mit Cl in Eis- *α_2-Chlor-α_2-naphtyljodidchlorid*, das durch NaOH *α_1-Jodoso- naphtalin* gibt, welches ein sehr unbeständiges Acetat liefert. *α-Jodosonaphtalin*, $C_{10}H_7JO$, ist schon früher dargestellt worden. nen Salzen wurden erhalten: *Acetat*, $C_{10}H_7J(C_2H_3O_2)_2$, Zer- p. 192° (korr.); *basisches Nitrat*, $C_{10}H_7J(OH)(NO_3)$, Zersetzungsp. Chlf.). In anderen Lösungsmitteln läßt es sich nicht unzers. *Basisches Sulfat*, $(C_{10}H_7J.OH)_2SO_4$, hat keinen konstanten ngsp., 57, 67 und 81°. Beim Behandeln des α-Jodosonaphtalins bei gewöhnlicher Temperatur entstehen HJO_3, Jodnaphtalin Kohlenwasserstoff, dessen Zus. nicht festgestellt wurde, nach $5C_{10}H_7JO + H_2O = 2HJO_3 + 3C_{10}H_7J + (C_{10}H_7)_2$ (?). Er- an das basische Sulfat des α-Jodosonaphtalins auf etwa 37° d einem Lösungsmittel, so beginnt eine sehr heftige Rk., die

---

[1]) er. 33, 692—702. — [2]) Daselbst 19, 135; JB. f. 1886, S. 649.

Temperatur steigt auf 80° und es bildet sich das *$\alpha_1\alpha_1$-Dijod-dinaphtyl*, Smp. 238,6° (korr.), welches bei der Reduktion mit Na-Am Dinaphtyl liefert. Die Dijodverb. bildet sich auch beim Eintrage α-Jodosonaphtalins in konz. H_2SO_4. Bei der Einw. von Cl au Dijoddinaphtyl in Chlf. kann man entweder das *$\alpha_1\alpha_1$-Dinaphtylen-dijodiddichlorid*, $(C_{10}H_6)_2J(JCl_2)$, beginnt bei 130° weiß zu werde zers. sich bei 188 bis 190°, oder das *$\alpha_1\alpha_1$-Dinaphtylen-$\alpha_2\alpha_2$-dijodid-chlorid*, $(C_{10}H_6JCl_2)_2$, Zersetzungsp. etwa 124°, erhalten. — *α-Naphtylphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)JOH$, ist nur in Lsg. bekannt. Seine Salze sind: *Chlorid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl$, Smp. *Bromid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)JBr$, Smp. 179°; *Jodid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5$ Explosionsp. 176°; *Nitrat*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.NO_3$, Zersetzungsp. 1 188°; *Chloroplatinat*, $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)JCl]_2PtCl_4$, Zers. beginnt bei und ist bei 150° vollständig; *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5$ $.HgCl_2$, Smp. 145°.

Nitroso- und Nitroderivate.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen Verfahren zur Darstellung von Nitroso- und Nitroverbindunge primären aromatischen Monaminen. [D. R.-P. Nr. 110575][1]). — das im Patente Nr. 105857 beschriebene Umwandlungsprod. der Überschwefelsäure kann man die Amidogruppe aromatischer pri Monamine in die Nitroso- bzw. Nitrogruppe überführen. Bei vollstä Umwandlung des Persulfats treten die sonst durch Persulfate gebi orangebraunen und hochmol. Oxydationsprod. nicht mehr auf. (

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Über eine Re der Nitrosoderivate[2]). — Die Vff. haben schon früher gezeigt, d *Nitrohydroxylamin* unter Umständen glatt in HNO_2 und monomol. *salpetrige Säure*, N.OH, zerfällt. Für letztere schlagen sie nu den Namen *Nitroxyl* vor. Es wurde zwar im freien Zustande noch erhalten, verbindet sich aber nicht nur mit Aldehyden und S sondern, wie die Vff. konstatieren, auch mit *Nitrosoderivaten*. *N benzol* z. B. reagiert mit dem Na-Salz des Nitrohydroxylamins sehr unter Abspaltung von $NaNO_2$ und Bildung von *Nitrophenylhyd amin*, gemäß der allgemeinen Gleichung R.NO + NO(OH): = NO.OH + R.NO:N(OH). Die Bildung des Nitrophenylhyd amins ist analog derjenigen der Benzoësäure (aus Benzaldehyd Nitroxyl verhält sich somit wie ein zweiwertiges Element und dü Form eines dem Ozon entsprechenden Polymeren, $(NOH)_3$, exi fähig sein.

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung wässeriger Natro auf Nitrosobenzol[3]). — Wäss. NaOH wirkt in der Wärme sehr in der Kälte erheblich langsamer auf *Nitrosobenzol* ein. Es finde Reihe von sich gegenseitig ergänzenden Reduktions- und Oxyda prozessen statt, daneben in geringem Grade intramol. O-Verschieb welche die Bildung von Phenolen zur Folge haben. Folgend

[1]) Patentbl. **21**, 759. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, **II**, 44— [3]) Ber. **33**, 1939—1957.

dd. wurden beobachtet: *Azoxybenzol*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *p-Nitroso-* *nol*, *o-Amidophenol*, *p-Amidophenol*, HCN, NH_3, sowie vier bis jetzt ekannte Säuren: *o-Oxyazobenzol*, $C_6H_5.N_2.C_6H_4OH_{[1,2]}$, *o-Oxyazoxy-* *zol*, $C_6H_5.N_2O.C_6H_4(OH)_{[1,2]}$, *Iso-o-oxyazoxybenzol*, $C_6H_5.N_2O$ $H_4(OH)_{[1,2]}$, *p-Oxyazoxybenzol*, $C_6H_5.N_2O.C_6H_4(OH)_{[1,4]}$. Azoxy- zol ist unter allen Umständen das Hauptprod. Bei 100° entsteht Nitrobenzol, bei Zimmertemperatur viel p-Nitrosophenol und fast keine Säuren. Anilin und die Amidophenole entstehen in so ge- gen Mengen, daß sie nur bei größeren Versuchen nachgewiesen werden nen. Harzbildung ist niemals zu vermeiden, auffallenderweise ist elbe in der Kälte viel reichlicher als bei 100°. Die Trennung der äuren (s. oben) ist sehr schwierig und beruht auf ihrer verschiedenen lichkeit in P.Ä., dem verschiedenen Verhalten bei der Dampfdest. der verschiedenen Löslichkeit ihrer Cu-Salze in A. *o-Oxyazobenzol*, $H_{10}N_2O$, orangerote, seideglänzende Nadeln, Smp. 82,5 bis 83°, ll. in n organischen Lösungsmitteln, wl. in W., l. in verd. Alkalien, mit sserdämpfen leicht flüchtig. *Cu-Salz*, $(C_{12}H_9N_2O)_2Cu$, rötlich- aksbraune Nadeln, Smp. 225 bis 226° (Zers.) Die Reduktion des *Dxyazobenzols* mit Zn-Staub ergab o-Amidophenol, Smp. 173°, und lin. — *o-Oxyazoxybenzol*, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, goldgelbe, seideglänzende leln, Smp. 75,5 bis 76°, wl. in P.Ä. und W., l. in wäss. NaOH und CO_3, mit Wasserdampf flüchtig, hat nur schwach chromogene Eigen- aften, wird in alkalischer Lsg. durch $KMnO_4$ zu Isodiazobenzolsalz diert, bei der Reduktion gibt es Anilin und o-Oxyazobenzol. — *Iso-* *xyazoxybenzol*, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, goldgelbe, stark lichtbrechende, feine leln, Smp. 108 bis 108,5°, wl. in P.Ä., W. und kaltem A., kaum l. NH_3 und wäss. Na_2CO_3, mit Wasserdampf flüchtig. Färbt Seide it, wird durch $KMnO_4$ viel schwerer oxydiert als die isomere o-Verb. *p-Oxyazoxybenzol*, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, gelbe, seideglänzende Nadeln, Smp. ,5°, in P.Ä. sehr wl., mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, färbt Seide sehr schwach strohgelb, wird durch $KMnO_4$ leicht zu Isodiazosalz diert und gibt bei der Reduktion neben Anilin und p-Amidophenol, . 183 bis 184°, viel Harz und Farbstoff. — Die Literaturangaben r das *p-Nitrosophenol*, $C_6H_4(OH)(NO)$, sind teilweise inkorrekt. Es et gelblichweiße, in Ätzalkalien mit braunroter, in Ä. oder Aceton hellgrüner Farbe l. Nadeln, welche sich, in ein auf 115° geheiztes getaucht, von etwa 124° an unter schnell zunehmender Dunkel- bung zers. und, nachdem sie inzwischen ganz schwarz geworden sind, etwa 144° lebhaft aufschäumen. Sie geben mit Phenol und H_2SO_4 bermanns Rk. und entwickeln, mit verd. H_2SO_4 gekocht, Chinon- ıch. *Fa.*

P. Drost. Über Nitroderivate von o-Dinitrosotoluol und o-Di- osoxylol [1]). — *Nitro-o-dinitrosotoluol I*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NO)_{2\,[1,2,3,4]}$ r $_{[1,6,3,4]}$, entsteht beim Nitrieren von *1,3,4-Dinitrosotoluol* (D. der O_3 1,48 oder 1,51), sowie aus *o-Nitro-p-toluidin*, indem dasselbe zu- in das *Nitroimid* (feine, weiße Nadeln vom Smp. 68°), dieses durch

[1]) Ann. Chem. 313, 299—316; vgl. Drost, daselbst 307, 49; Zincke, lbst, S. 32; Zincke und Schwarz, daselbst, S. 42 ff; JB. f. 1899, S. 1510 1511.

HNO_3 (D. 1,51) in das *Dinitroimid* (gelbliche Nadeln, Smp. 103 Gasentw.) übergeführt und letzteres im NaCl-Bade erhitzt wird. gelbe Kristalle, wl. in A., leichter in Bzl., Smp. 104° (Zers.). Beim in warmer NaOH und Ansäuern tritt Gasentw. auf, bei Behandlu HNO_3—H_2SO_4 tritt eine weitere NO_2-Gruppe ein: *Dinitro-o-di toluol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(NO)_{2[1,2,6,3,4]}$, aus HNO_3 (D. 1,4), feine glänzende, gelbe Nadeln, wl. in Benzin, Smp. 133° (Zers.). Wird NaOH schon in der Kälte unter NH_3-Entw., durch A. und Eisess Erwärmen zers. Auch die Alkalicarbonate wirken zersetzend, so d K- oder Na-Salz zu erhalten ist. — *Nitro-o-dinitrosotoluol II*, C_6H $(NO_2)(NO)_{2[1,5,3,4]}$ (?), wird erhalten, indem man *1,3,4-Nitro-p toluolimid* nitriert (unter Kühlung, mit HNO_3 der D. 1,52, dab weicht Gas) und das entstandene *Dinitro-p-diazotoluolimid*, C_7H im Wasserbade oder bei 110° im H_2SO_4-Bade erwärmt. Aus I gelbe Blättchen, Smp. 145°, ll. in Bzl., weniger in A. und Benzin Lösen in NaOH und Ansäuern Gasentw. Läßt sich nicht weiter ni — *Nitro-o-dinitrosotoluol III*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NO)_{2[1,4,2,3]}$, e aus *m-Nitro-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)_{[1,2,5]}$, durch Umwa in *m-Nitro-o-diazotoluolimid*, $C_7H_6N_4O_2$ (blaßgelbe, am Licht b werdende Nadeln, Smp, 69°), bzw. *m-Dinitro-o-diazotoluolimid*, C_7I (hellgelbe, nadelförmige Kristalle, Smp. 61°), und Erwärmen des le im Wasserbade. Aus A. gelbe Blättchen, ll. in Eisessig und Bzl., Sr Läßt sich nicht weiter nitrieren. — *Nitrodinitrosotoluol IV*, C_6H $(NO_2)(NO)_{2[1,4,2,3]}$ (?), wird erhalten durch Nitrieren von 1,2,3-Di toluol (HNO_3 der D. 1,51, Eiskühlung). Aus Bzl. braune, har HNO_3 (1,4) hellgelbe, federförmige Kristalle, Smp. 162°, wl. in al wöhnlichen Lösungsmitteln, durch heißen A. zers. Gibt mit HNO_3- *Dinitrodinitrosotoluol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(NO)_{2[1,4,6,2,3]}$ (?), aus Bz nadelförmige Kristalle, Smp. 122 bis 123° (Zers.), durch heißen Eisessig zers., mit NaOH schon in der Kälte NH_3-Entw. — *Nitrodi xylol*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)(NO)_{2[1,3,2,4,5]}$ oder $_{[1,3,6,4,5]}$, entsteht aus *1 Nitrodiazo-m-xylolimid* durch Nitrieren und mehrstündiges Erhit erhaltenen *Dinitroprod.* (weiße, am Licht sich gelblich färbende Blä Smp. 82°) auf 110°, ferner auch durch Nitrieren von *1,3,4,5-I m-xylol*. Aus Bzl. gelbe Nadeln, ll. in Eisessig, schwieriger in A 116°. In NaOH und NH_3 beim Erwärmen mit brauner Farbe l zweite NO_2-Gruppe ließ sich nicht einführen. — *Nitrotoluylenf* $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(N_2O)_{[1,2,3,4]}$ oder $_{[1,4,3,4]}$, aus *Toluylenfuraz* HNO_3 (1,48) in der Kälte. Aus Benzin gelbliche Nadeln, unl. Smp. 83°. Wird durch verd. Säuren nicht angegriffen, durch Na NH_3 zers. — *Dinitroamidokresol*, $C_6H(CH_3)(OH)(NO_2)_2(NH_2)_{[1,2,3}$ aus *Dinitro-p-diazotoluolimid* (s. oben) und konz. H_2SO_4. Rotes aus kochendem W. kleine, feine Nadeln, Smp. 172° (Zers.), in W. wl. *Acetylderivat*, $C_9H_9N_3O_6$, gelbe Kriställchen, Smp. 171°. *nitroamidokresol* aus *Dinitro-o-diazotoluolimid* und konz. H_2SO_4, C_6 $(OH)(NO_2)_2(NH_2)_{[1,4,3,5,2]}$ oder $_{[1,6,3,5,2]}$, gelbes Pulver, aus koch W. Nädelchen. — Beim Nitrieren von Nitro-p-diazotoluolimid (s entsteht neben dem Dinitroimid eine geringe Menge einer *Verb.* C_7H wahrscheinlich $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(NHOH)_{[1,3,5,4]}$, von ersterem du in dem sie leichter, oder durch Bzl., in dem sie schwerer l. ist, zu tr

arte, glänzende Kristalle, Smp. 146° (Zers.), in kochen-
unl. *Acetylderivat* (?), gelbliche Kriställchen, Smp. 142°,
Substanz nicht näher untersucht. *Fa.*

und P. Berti. Über das Verhalten der in Ameisensäure
derivate. Zweite Mitteilung [1]). — Lsgg. von *Trinitro-*
$CH_3)_2(NO_2)_3$, *o-, m- und p-Chlornitrobenzol*, $C_6H_4ClNO_2$,
itrobenzoësäure, $C_7H_5NO_4$, *o-, m- und p-Nitrobenzoësäure-*
H_7NO_4, in Ameisensäure wurden kryoskopisch, solche von
benzol, $C_6H_3N_3O_6$, *2,4,6-Trinitroanisol*, $C_7H_5N_3O_7$, *Di-*
$C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$, *Trinitromesitylen*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_3$,
untersucht, nachdem durch Versuche mit *β*-Naphtol und
r die Ameisensäure $K = 34$ gefunden war. Die frühere
ur die Nitroderivate mit einem beweglichen H-Atom in
g. dissoziiert werden, wurde bestätigt gefunden: *Trinitro-*
nitromesitylen werden stark dissoziiert, *Trinitromesitylen*
Zahlen. Dagegen zeigte die Erstarrungskurve des *o-Nitro-*
aß die Dissoziation nicht, wie die Vff. früher annahmen,
hung von Additionsverbb. zurückzuführen ist. Die Vff.
auf die V. Meyersche Hypothese zurück, daß sie durch
tronegativen Nitrogruppen in Verb. mit den H-Atomen
es verursacht wird. *Fa.*

s. Zur Kenntnis der elektrochemischen Reduktion aroma-
trokörper in schwach alkalischer Lösung [2]). — Vf. gibt
genstand eine systematische Zusammenstellung der Er-
eröffentlichten und nicht veröffentlichten Untersuchungen.
ert Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol und Benzidin.
ibt o-Azotoluol, o-Hydrazotoluol und o-Tolidin. Analog
-Nitrotoluol, während aus *p-Nitrotoluol* p-Azotoluol,
und p-Hydrazotoluol erhalten werden. Aus *p-Nitro-o-*
man p-Azoxy-o-xylol, p-Azo-o-xylol, p-Hydrazo-o-xylol.
Prodd. entstehen aus *p-Nitro-m-xylol.* Aus *o-Nitrobenzyl-*
an o-Azoxybenzylanilin, o-Azobenzylanilin, o-Hydrazo-
d *Di-w-phenylamino-o-tolidin*, während p-Nitrobenzylanilin
nzylanilin gibt. Aus *Nitrotolylaminophenylmethan* resul-
Azo- und Hydrazotolylaminophenylmethan. *m-Nitroleuko-*
ibt m-Azoxyleukomalachitgrün. *o-Nitrodiphenyl* liefert
yl. Mit besserer Ausbeute als in der o-Reihe erhält man
enyl die entsprechende Azoxyverb. neben wenig p-Amino-
-Chlornitrobenzol entstehen o-Dichlorazoxybenzol, o-Chlor-
ophenol, o-Dichlorhydrazobenzol und o-Dichlorbenzidin.
nzol liefert m-Dichlorazoxy-, azo-, hydrazo-benzol und
idin. Das *p-Chlornitrobenzol* gibt nur Azo-, Azoxy- und
Aus *p-Dichlornitrobenzol* bilden sich Tetrachlorazo-, hydr-
zol, p-Dichloranilin, Chloraminophenol und s-Tetrachlor-
omnitrobenzol gibt o-Dibromazoxybenzol und o-Dibromazo-
der Azo- und Azoxyverb. gibt *m-Bromnitrobenzol* noch

---

im. ital. **30**, II, 317—326; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I,
Mitteilung: Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 273; dieser
Zeitschr. Elektrochem. 7, 133—138, 141—146.

m-Dibromhydrazobenzol und m-Dibrombenzidin. Bei *p-Bromnitr* erhält man nur die 3 Azoverbb. *m-, sowie p-Jodnitrobenzol* geben n p-Dijodazo-, azoxy- und -hydrazobenzol, bei der m-Verb. entsteht aucl jodbenzidin. Aus *o-Chlor-m-nitrotoluol* kann man o-Dichlorazo-, und -hydrazotoluol neben etwas o-Chlor-m-toluidin erhalten. *o-C nitrotoluol* gibt die 3 Azoverbb., *p-Chlor-o-nitrotoluol* außer den 3 Azo noch m-Dichlor-o-tolidin, während *p-Chlor-m-nitrotoluol* als Haupt die 3 Azoverbb., als Nebenprodd. o-Chlor-m-toluidin, o-Amino-m-kre o-Dichlor-m-tolidin liefert. *Nitrobenzol-m-sulfonsäure* gibt Azo-, Hy benzol-m-disulfonsäure und Benzidin-m-disulfonsäure. Aus *o-Nitr p-sulfonsäure* entsteht außer den 3 Azoverbb. o-Tolidin-m-disulfo während *p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure* die Azotoluol-o-disulfonsäure Nitrobenzolcarbonsäuren geben Azoverbb., z. B. *o-Nitrobenzoësäu* Azoxy- und Azoverb., *m-* bzw. *p-Nitrobenzoësäure* Azoverb., *α-Nitr säure* Azoverb. neben Spuren von Aminoverb., sowie Hydrazover Benzidintetracarbonsäureanhydrid. Azo-, Hydrazo- und Aminover stehen aus *β-Nitrophtalsäure.* Nitrosäurenitrile geben Azoverbb. m ohne teilweise Verseifung. Aus *m-Nitrobenzonitril* entstand neben r benzoësäurenitril m-Azoxy-, sowie m-Azobenzamid, *p-Nitroben* liefert p-Azo-, p-Azoxybenzonitril und p-Azo-, sowie p-Azoxyben *m-Nitranilin* gibt m-Diaminoazo-, azoxy-, hydrazobenzol, m-Diami zidin und Spuren von m-Phenylendiamin. *o-Nitro-p-toluidin* liefer aminoazo-, azoxy-, hydrazotoluol, m-Diamino-o-tolidin und wenig luylendiamin. *p-Nitro-o-toluidin* gibt neben wenig m-Toluylendian drei Azoverbb. Aus *m-Nitromethylanilin* erhält man m-Azo- und m azomethylanilin. Analoge Azoverbb. gewinnt man aus *m-Nitrodi anilin. m-Nitrodimethyl-o-toluidin* gibt o-Tetramethyldiamino-p-az -hydrazotoluol. *o-* bzw. *p-Nitranilin* geben o- bzw. p-Phenylend Entsprechende Diamine resultieren aus *o-Nitro-p-toluidin* bzw. *p- o-toluidin*, während p-Aminodimethylanilin bzw. p-Aminodiphen aus *p-Nitrodimethylanilin* bzw. *p-Nitrodiphenylamin* entstehen. Ac Nitraniline geben Azoverbb., wenn die Kathodenfl. annähernd r gehalten wird. Aus *p-Nitroacetanilid* entsteht Diacetyl-p-diaminoa benzol neben Acetyl-p-phenylendiamin und p-Phenylendiamin. *p- acetyldiphenylamin* gibt Diacetyl-p-azodiphenylamin, *Benzoyl-p diphenylamin* liefert das Dibenzoyl-p-azodiphenylamin, während säureimide sich als leicht verseifbar erwiesen und neben Anilin Azo gaben. *o-* bzw. *p-Nitrophenol* lieferte o- bzw. p-Aminophenol. phenoläther liefern hingegen Azoverbb. So entstand aus *o-Nitr* o-Azoxy-, Azo- und Hydrazoanisol. *p-Nitroanisol* gab neben S von p-Anisidin Azo- und Azoxyverb. *o-Nitrophenetol* liefert o-Az Hydrazophenetol neben etwas o-Phenetidin, während *p-Nitrop* neben etwas p-Phenetidin nur Azoxyverb. gibt. Aus *α-Nitro-β-naphty äther* wurde α-Azoxy-β-naphtyläthyläther und α-Amino-β-naphty äther gewonnen. Bei den einzelnen Verbb. sind Angaben über Ausb sowie Darsteller dieser Verbb. und Literaturangaben angeführt.

F. Haber. Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrol — Nach einem theoretischen Teile allgemeiner Art folgt in diese

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 193—270.

umfangreichen Arbeit ein theoretischer Teil spezieller Art, in dem die Bedingungen der *Nitrobenzol*reduktion in alkoh.-alkalischer Lsg. betrachtet werden. Dann folgt die Beschreibung der Versuchsanordnung und der Arbeitsweise. Geprüft wurde, um die Beziehungen von Konz., Potential und Stromstärke experimentell zu ermitteln, 1. die Beziehung von Stromstärke zu Nitrobenzolkonz. bei konstantem Potential, 2. die Nitrobenzolkonz. zu Potential bei konstanter Stromstärke und 3. die von Potential zu Stromstärke bei konstanter Nitrobenzolkonz. Nach Vf. ist das Ergebnis dieser Arbeit, daß für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lsg. die theoretisch für Zimmertemperatur abgeleitete Formel $E = 0{,}0436 \log \frac{I}{C_{NO_2}} - konst.$ in ihren drei Einzelstücken $\varepsilon = 0{,}0436 \log I - konst.$,

$$\varepsilon = 0{,}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}} - konst. \text{ und } \frac{I}{C_{NO_2}} = konst.$$

bestätigt wurde. Die Formel ist abgeleitet aus der Nernstschen Formel für den Potentialsprung an einer Elektrode, dem Massenwirkungsgesetz und der Annahme, daß die Kathode als eine feste Lsg. des reduzierenden Agens zu betrachten ist, während die Kathodenlauge eine flüssige Lsg. des Depolarisators darstellt. Sämtliche Teilfunktionen wurden an blankem Pt geprüft. Die Funktion $\varepsilon = 0{,}0436 \log \frac{10}{C_{NO_2}} - konst.$ läßt sich auch mit Erfolg auf die Beobachtungen an platiniertem Pt in alkalischer und an blankem Pt in saurer Lsg. anwenden. In obigen Formeln bedeutet ε die Spannung, I die Stromstärke und C_{NO_2} die Konz. des Elektrolyten an Nitrobenzol. *Tr.*

F. Haber und C. Schmidt. Über den Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols [1]). — Vff. haben die von Haber gemachte Annahme, daß Phenylhydroxylamin als Zwischenprod. bei der Reduktion von *Nitrobenzol* in alkalisch-alkoh. Lsg. sich bildet, experimentell geprüft. Sie erhielten *Phenylhydroxylamin*, als sie Nitrobenzol in ammoniakalischer alkoh. Lsg. in Ggw. von Chlorammon red. Die Menge des Penylhydroxylamins betrug 38 Proz. der Stromausbeute. Das bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lsg. auftretende *Azobenzol* ist nicht als Reduktionsprod. des Azooxybenzols anzusehen, sondern bildet sich gemäß der folgenden Gleichung: $2\,C_6H_5NO_2 + 3\,C_6H_5NH.NHC_6H_5 = C_6H_5N\text{—}N.C_6H_5$ (mit $\diagdown O \diagup$ an N—N) $+ 3\,C_6H_5N:N.C_6H_5 + 3\,H_2O$. Die Einw. von Nitrobenzol auf alkoh. neutrale Lsg. von Hydrazobenzol ist sehr gering, auf ammoniakalische Lsg. schwach, auf alkalische Lsg. fast quantitativ. Nach Möller [2]) soll bei der Elektrolyse alkoh.-alkalischer Nitrobenzollsg. auch *Carbylamin* auftreten. Vff. haben diesen Punkt zwar nicht näher untersucht, konnten aber trotzdem das Auftreten sehr kleiner Mengen übel riechender Prodd. bei der Elektrolyse mit Diaphragma wahrnehmen. Durch die vorliegende Arbeit werden

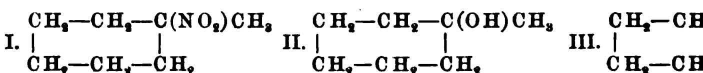
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 271—287. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 463; vgl. JB. f. 1899, S. 1516.

die von Haber über den Reduktionsmechanismus in alkalisc von Nitrobenzol gegebenen Darlegungen bestätigt.

F. Haber. Über die elektrolytische Reduktion der Nitro — Den experimentellen Teil der Abhandlung hat Vf. im wes schon in früheren Publikationen niedergelegt. Der Reduktions derselbe wie bei der chemischen Reduktion: Nitrobenzol, C_6 Nitrosobenzol, $C_6H_5.NO$, Phenyl-β-hydroxylamin, $C_6H_5.NHOH$ $C_6H_5.NH_2$. Alle übrigen bei der elektrolytischen Reduktion des *benzols* bisher beobachteten Körper verdanken ihre Entstehun dären Prozessen, welche in den obigen Stufengang eingreife diese sekundären Prozesse zustande kommen, wird eingehend ge und der Gesamtmechanismus des Reduktionsvorganges, sow chemischen, als auch vom elektrochemischen Standpunkt aus ü lich dargestellt.

Paul Goldberger. Über die Anwendung der reduz Wirkung hydroschwefliger Säure[2]. — *Nitrokörper*, welche no oder basische Gruppen enthalten, lassen sich durch *nascierend schweflige Säure* besonders glatt red. Man löst sie in Bisulfitl in diese Lsg. Zn-Staub ein, übersättigt mit Na_2CO_3 und säuert geengte Filtrat mit Essigsäure an. *p-Nitrophenol* gibt *p-Ami p-Nitranilin p-Phenylendiamin*, *o-Nitrobenzoësäure Anthranilsä* beute 80 bzw. 77 bzw. 90 Proz. Bei neutralen Nitrokörpern, w und *Dinitrobenzol*, versagt die Rk.

Wl. Markownikow und Wl. Tscherdynzew. Aus biet der cyklischen Verbindungen. Über einige tertiäre Hepta derivate. Kurze Mitteilung[3]). — Das *tertiäre Nitroheptanap* $Sdp._{40}$ 109 bis 110°, $D._0^0$ 1,0367, $D._0^{20}$ 1,025, terpentinähnlich erstarrt zu einer glasartigen Masse vom Smp. — 71°. Das entsp *tertiäre Amin*, Sdp. 141°, erstarrt zu einer glasartigen Masse v — 96°. Seine Salze sind ll. Schwerer l. ist das *Sulfat* (Taf das *Oxalat* (Blättchen). Smp. des *HCl-Salzes* 256 bis 257°. D *platinat* enthält ein Mol. Kristallwasser und kristallisiert in pra ziegelroten Oktaëdern und Tetraëdern. Das *Chloroaurat* (Na schwerer l., das *Bromaurat*, $C_7H_{13}NH_3BrAuBr_3$, ziemlich sch kaltem W., flache, dunkelbraue Nadeln. Das *tertiäre Heptanaph* wurde aus dem Amin durch $NaNO_2$ erhalten, Smp. 12°, Sdp. (unter teilweiser Veränderung).



Das entsprechende *tertiäre Chlorid*, $Sdp._{40}$ 53 bis 55°, $Sdp._{760}$ 151° (unter starker Zers.) Neben dem Naphten wurde aus dem Amin noch das *α-Naphtylen* (1 : 2) (III), $Sdp._{747}$ 108°, erhalt geringe Menge des Alkohols und seines Chlorids ließ nicht d beantworten, weshalb sich der Alkohol bei der Dest. isomeris

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 433—439. — [2]) Österr. Chem 3, 470; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1014. — [3]) J. russ. phys.-chem. 302—303.

wird noch weiter untersucht werden, ob nicht das Chlorid ein Gemisch von zwei Strukturisomeren ist. *Lw.*

M. Konowalow. Über die Salze von Nitroverbindungen mit Stickstoffbasen. Die Möglichkeit der Trennung der Nitroverbindungen verschiedener Typen. Erste (vorläufige) Mitteilung[1]). — Angesichts des großen Interesses, welches jetzt die Salze der Nitroverbb. erwecken, teilt der Vf. die vorläufigen Resultate seiner Versuche mit. 1. Die NH_4-Salze der primären und sekundären Nitroverbb. lassen sich sehr leicht durch Umsetzung der *K-* und *Na-Salze* dieser Verbb. mit NH_4Cl erhalten. Sie sind gewöhnlich weniger in W. l. als die *K-* und *Na-Salze* und lassen sich außerdem durch NH_4Cl aussalzen. Interessanter ist eine andere Bildungsweise der NH_4-Salze, nämlich durch Einw. einer alkoh. Lsg. von NH_3 auf die Nitroverbb. Es wurde gefunden, daß *Diphenylnitromethan*, $(C_6H_5)_2CHNO_2$, *primäres Nitromesitylen*, $C_6H_5(CH_3)_2CH_2NO_2$, *Phenylnitromethan*, $C_6H_5CH_2NO_2$, *primäres Nitro-p-xylol*, $C_6H_4(CH_3)CH_2NO_2$, unter Erwärmen schnell und vollständig mit einer alkoh. NH_3-Lsg. NH_4-Salze bilden. Das *primäre Nitroäthan*, *Nitromethan*, *Nitropentan*, *Nitrodiisoamyl* und *Nitromenthon* reagieren nur langsam und ohne Erwärmen mit der alkoh. NH_4-Lsg. Das *sekundäre Nitrohexamethylen* und das *sekundäre Diäthylmethylnitroäthan*, $(C_2H_5)_2CH.CH(NO_2).CH_3$, reagieren mit dieser Lsg. äußerst langsam oder gar nicht. Es könnte also diese Rk. als Trennungsmethode für die verschiedenen Typen der Nitroverbb. verwendet werden. 2. Das Piperidin reagiert sehr energisch unter Wärmeentw. mit den oben erwähnten phenylierten Nitroverbb., mit den übrigen aber sehr langsam und unvollständig. Es ist also möglich, mit Hilfe des Piperidins die phenylierten Nitroverbb. von den übrigen zu trennen. Vf. analysierte zwei *Piperidinsalze*: des *Diphenylnitromethans*, $(C_6H_5)_2CHNO_2NHC_5H_{10}$, und des *primären Nitromesitylens*, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NO_2.NHC_5H_{10}$. Die Piperidinsalze kristallisieren gut, sind unl. in kaltem P.Ä., ll. in heißem A. — Beim Erhitzen des trockenen NH_4-Salzes des Diphenylnitromethans über 150° scheiden sich Gase und H_2O ab und es bildet sich in fast theoretischer Ausbeute *Benzophenon*. Vf. meint, es werde vielleicht diese Rk. verallgemeinert werden und dazu dienen können, sekundäre Nitroverbb. in Ketone zu verwandeln. *Lw.*

A. F. Holleman. Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols[2]). — Bei der Nitrierung des *Chlorbenzols* tritt die Nitrogruppe in o- und p-Stellung zum Cl-Atom, ebenso bei der Nitrierung der *m-Chlorbenzoësäure*. Es wurde nun untersucht, ob das Mengenverhältnis der o- und p-Verb. in beiden Fällen dasselbe ist. Beim Chlorbenzol wurde zu diesem Zweck der Erstarrungspunkt, sowie $D.^{80.05}$ (*o-Nitrochlorbenzol* 1,3052, *m-Nitrochlorbenzol* 1,3112, *p-Nitrochlorbenzol* 1,3092) des reinen Nitroprod. bestimmt und mit denjenigen bekannter Gemische von o- und p-Nitrochlorbenzol verglichen, bei der m-Chlorbenzoësäure wurden Lsgg. des gemischten Nitroprod. in Bzl. (Sdp. 80 bis 82°, $D.^{25}$ 0,8737) unter Zusatz gewogener Mengen reiner Nitrochlor-m-benzoësäure-1,3,6 bzw. -1,3,2 auf ihre $D.^{25}$ geprüft.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 73—75. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **19**, 188—203.

Die Nitrierung des Chlorbenzols ergab bei 0° 30,1 Proz. o-, 6 p-Prod., bei — 30° 26,9 Proz. o-, 73,1 Proz. p-Prod., dieje m-Chlorbenzoësäure bei 0° 11,4 Proz. o-, 88,6 Proz. p-Prod., b 11,5 Proz. o-, 88,5 Proz. p-Prod. Aus diesen Resultaten wird f Schluß gezogen: *Bei Einführung einer neuen Gruppe in ein substituierten Benzolkern wird der richtende Einfluß einer sc handenen auf die neue Gruppe durch die Ggw. einer zweiten geändert.*

A. F. Holleman. Studien über die gleichzeitige Bildung Substitutionsprodukte des Benzols. Vierte Mitteilung. Nitrie Brombenzols [1]). — Die Nitrierung wurde in der Weise ausgefü in ein Gemisch von 40 ccm HNO_3 (D. 1,48) und 10 ccm H_2SO_4 bei 0° bzw. bei — 30° 29 g reines *Brombenzol* ganz allmählich zu wurden. Unter diesen Bedingungen entsteht so gut wie gar kein prod. und nur eine minimale Menge (0,3 Proz.) m-Prod. De an *o-* und *p-Nitrobrombenzol* wurde aus dem Erstarrungspunkt e o-Prod. 38°, p-Prod. 123,3°, eutektischer Punkt bei 33,5°. Es erhalten bei 0° 37,6 Proz. o-, 62,1 Proz. p-, bei — 30° 34,4 65,3 Proz. p-Nitrobrombenzol. Bei der Nitrierung des Bromben steht also mehr o-Derivat als bei derjenigen des Chlorbenzols: auf p-Derivat kommen im ersten Falle 60,5 bzw. 52,7, im zweiten 4 36,4 Tle. o-Derivat. Das Verhältnis wird somit durch eine Temperaturänderung nicht geändert, ferner stehen merkwürdi die obigen Verhältniszahlen unter sich in annähernd demsel hältnis wie die Mol.-Geww. des Chlor- und Brombenzols: 4 = 0,694; 112,5 : 157 = 0,716.

E. Bandrowski. Über die Einwirkung konzentrierter säure auf Brombenzol [2]). — Bei obiger Rk. bildet sich außer o-Bromnitrobenzol stets auch *1,2,4-Bromdinitrobenzol.* Es li p-Phenylendiamin, mit welchem die Mononitroderivate überha reagieren, das schon bekannte [3]) *Dinitrophenylamidodiphenylam* 177°, sowie *Tetranitrodiphenyl-p-phenylendiamin,* $C_6H_4[NHC_6H_3$ dunkelrote, hochschmelzende Kristalle, unl. in den meisten mitteln und Säuren, aus Nitrobenzol umkristallisierbar. Reines *nitrobenzol* läßt sich aus dem rohen Nitrierungsprod. durch Da isolieren oder man beseitigt das Dinitroprod. durch Behand Benzidin als unl. *Dinitrophenylbenzidin.* Auch die von Schö geblich aus o-Bromnitrobenzol und Benzidin erhaltene und als *diphenylbenzidin* angesprochene Substanz war trotz stimmender A zahlen Dinitrophenylbenzidin. o-Bromnitrobenzol und Benzidi überhaupt nicht aufeinander ein.

Alfred von Janson in Schloß Gerdauen, O.-P. Verfa Darstellung von o-Chlor-o-nitrotoluol. [D. R.-P. Nr. 107 50 Durch Einw. von Cl auf möglichst reines o-Nitrotoluol bei 0

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 364—376. — [2]) Bulletin de l' des Sciences de Cracovie 1900, S. 193—198; Ref. Chem. Centr. 71, II, das vorangehende Referat. — [3]) Vgl. Nietzki u. Ernst, Ber. 23, f. 1890, S. 993. — [4]) Ber. 22, 964; JB. f. 1889, S. 936. — [5]) Patentb

hlorüberträgern, Behandeln des Rk.-Prod. mit Wasserdampf (vorteilaft bei Ggw. von Natronlauge) und Abkühlen erhält man festes *o-Chlor-nitrotoluol*, Smp. 37°, welches von dem gleichzeitig entstehenden flüssigen rod. getrennt werden kann. Weniger reines Nitrotoluol liefert den kristalliierten Körper in kaum nennenswerter Menge. *Oett.*

Alfred von Janson in Schloß Gerdauen, O.-Pr. Verfahren zur arstellung von o-Chlor-o-nitrobenzylbromid. [D. R.-P. Nr. 107501][1]. – Durch Einw. von Br auf das feste o-Chlor-o-nitrotoluol (Smp. 37°) ei 160 bis 180° erhält man *o-Chlor-o-nitrobenzylbromid*, während bei erwendung des flüssigen o-Chlor-o-nitrotoluols Chlorbromanthranilsäure rhalten wird. Wird das Bromieren bei Temperaturen unter 150° vorenommen, so entsteht ein wahrscheinlich im Kern bromiertes Nebenrod. Die neue Verb. soll über einen Alkohol bzw. Aldehyd hinweg ir Darst. von o-Chlorindigo dienen. *Oett.*

Frédéric Reverdin und Pierre Crepieux. Über Nitrierung es m-Chlortoluols[2]. — *m-Chlortoluol* (aus m-Toluidin mittels der andmeyerschen Rk. erhalten) liefert mit HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhncher Temperatur ein Gemisch zweier *Mononitroderivate*, $C_6H_3(CH_3)$ $Cl)(NO_2)_{[1,3,4]}$ und $_{[1,3,6]}$. Sie wurden nicht als solche isoliert, sondern isammen red. und das Reduktionsprod. acetyliert. *m-Chlor-p-acetluid*[3]), weiße Nadeln, Smp. 114 bis 115°, wurde auch synthetisch aus -Acettoluid (in Eisessiglsg.), HCl und $NaClO_3$ dargestellt. *m-Chlor-o-cettoluid*[4]), kleine, warzenförmige Kristalle, Smp. 140°. Das Gemisch er Mononitroderivate, sowie auch das m-Chlortoluol selbst geben mit $NO_3—H_2SO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur *m-Chlordinitrotoluol*, C_6H_2 $CH_3)(Cl)(NO_2)_{2[1,3,4,6]}$, gelbliche Nadeln, Smp. 91°, mit Wasserdämpfen üchtig, Ausbeute 95,8 Proz. Teilweise Reduktion mit SO_2 liefert *Chlor-itroaminotoluol*, $C_6H_2(CH_3)(Cl)(NO_2)(NH_2)$, gelbe Blättchen, Smp. 120°. *cetylderivat*, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 262°. Vollständige eduktion mit Sn + HCl ergibt *Chlortoluylendiamin*, $C_6H_2(CH_3)(Cl)$ $H_2)_{2[1,3,4,6]}$, weiße Blättchen, ll. in W., Smp. 123°. *Monoacetylderivat*, argestellt mittels Eisessig, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 170°. *iacetylderivat*, dargestellt mittels Essigsäureanhydrid, weißes, kristallinihes Pulver, Smp. über 250°. m-Chlordinitrotoluol gibt, mit *α-Naphtylnin* und Na-Acetat am Rückflußkühler erhitzt, nur ein *Additionsprod.* $_7H_{14}ClN_3O_4$, orangegelbe Nadeln, Smp. 98°, durch HCl leicht zu rs., mit denselben Substanzen im Rohr auf 160° erwärmt dagegen n Kondensationsprod., *Dinitrotolylnaphtylamin*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(NH$ $C_{10}H_{17})_{[1,4,6,3]}$, metallisch glänzende, bräunliche Nadeln, Smp. 182°. rhitzen des m-Chlordinitrotoluols mit *p-Amidophenol* und Na-Acetat n Rückflußkühler führt sofort zu einem Kondensationsprod.: *Dinitro-cytolylphenylamin*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(NH . C_6H_4 . OH)_{[1,4,6,3]}$, rote ristalle, ähnlich der CrO_3, Smp. 194 bis 195°, welche beim Erhitzen it $Na_2S + S$ einen dem Immedialschwarz ähnlichen Farbstoff liefern. *Fa.*

---

[1]) Patentbl. 21, 185. — [2]) Ber. 33, 2505—2508; Bull. soc. chim. [3] 23, 38—839; Arch. ph. nat. [4] 10, 364—369. — [3]) Vgl. Wróblewsky, Ann. hem. 168, 196; JB. f. 1873, S. 355; Lellmann und Klotz, Ann. Chem. 31, 311; JB. f. 1885, S. 730. — [4]) Vgl. Lellmann und Klotz, a. a. O.

A. F. Holleman und B. R. de Bruyn. Über die Nitri des Nitrobenzols[1]). — Der Zweck der Arbeit war, die Mengenve nisse festzustellen, in welchen sich die drei isomeren Dinitrobe bilden, sowie den absoluten Wert für die Konstanten der Reak geschwindigkeiten. Die erhaltenen Gemische wurden in der Weise u sucht, daß gewogene Mengen derselben mit Äthylalkohol (7 Vol.-Pro behandelt wurden, welcher mit reinem o- und m- bzw. o- und p- m- und p-*Dinitrobenzol* gesättigt war. Aus dem spez. Gew. de haltenen Lsg. (gemessen bei 25° mittels eines Ostwaldschen P meters) läßt sich der Gehalt des Nitroprod. an p- bzw. m- bzw. nitrobenzol berechnen, wobei für die sehr geringe Menge der Nebenp (hauptsächlich Nitrophenole) eine empirisch ermittelte Korrektion bringen ist. Folgende Resultate wurden erhalten:

	ortho-	para-	me
	Dinitrobenzol		
Nitrierung mit HNO_3 bei 0°	6,4 Proz.	0,25 Proz.	93,2
„ „ „ „ 30°	8,1 „	1,0 „	90,9
„ „ HNO_3—H_2SO_4 bei 0°	4,8 „	1,7 „	93,5
„ „ „ „ 40°	6,8 „	1,4 „	91,8

Bei höherer Temperatur entsteht somit mehr o- und p-Prod. a niedriger. Immerhin ist die Menge beider beträchtlich niedrig bei der Nitrierung der Benzoësäure. *Somit dirigiert eine schon handene Nitrogruppe eine neue Nitrogruppe mit größerer Kraft m-Stellung als eine Carboxylgruppe.* Zusatz von H_2SO_4 verminde Menge des o- zugunsten des p-Prod. Ggw. von W. verzögert di wesentlich, ändert aber das Verhältnis der Isomeren nicht. Dieses hältnis bleibt während der ganzen Dauer der Rk. dasselbe. Die nach der Reaktionsgeschwindigkeit konnte nicht gelöst werden, w Lsgg. zu konz. sind und die entstehenden Prodd., W. und Dinitrob zu sehr störend wirken.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. fahren zur Darstellung von symmetrischem Dinitrochlorbenzol. [D. Nr. 108165][2]). — Läßt man Chlor auf Dinitrobenzol in der Wärm bei Ggw. eines Chlorüberträgers einwirken, so erhält man in g Weise *symmetrisches Dinitrochlorbenzol*, das bisher nur durch Ersa Amidogruppe im Dinitranilin durch Chlor erhalten werden konnte.

P. Friedländer und C. v. Scherzer. Über einige Umlager aromatischer Nitroverbindungen[3]). — *Mononitronaphtalin*, in viel H gelöst und mit der berechneten Menge HNO_3 behandelt, liefe quantitativer Ausbeute ein Gemisch von *1,5-* und *1,8-Dinitronaph* Die Trennung geschieht durch Aceton oder Pyridin oder auch ei durch Erwärmen mit überschüssiger H_2SO_4 auf 80° und Abk lassen auf 20°, wobei sich das 1,5-Derivat fast vollständig absch

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 79—106; vgl. eine analoge über die Nitrierung der Benzoësäure, Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 18 JB. f. 1899, S. 1740. — [2]) Patentbl. 21, 271. — [3]) Mitt. Technol. Gewerb Wien 1900, S. 11—32; Ref. Chem. Centr. 71, I, 409—411.

1,8-Dinitronaphtalin gibt mit HNO_3–H_2SO_4 in guter Ausbeute *1,3,8-Trinitronaphtalin*, Smp. 218°. Löst sich in Bisulfit unverändert auf, beim Erwärmen der Lsg. bildet sich *Nitroamidonaphtolsulfosäure* [1]). Durch rauchende H_2SO_4 wird das 1,8-Dinitronaphtalin bei 100° noch nicht verändert, bei 200° tiefgreifend zers. Erwärmt man es längere Zeit mit 5 bis 10 Tln. H_2SO_4 (12 bis 23 Proz. SO_3) auf 40 bis 50°, so geht es in *1,8,5-Nitronitrosonaphtol* über, welches sich über das Ca-Salz reinigen läßt. Es ist unl. in W., l. in A. mit rein gelber Farbe, ziemlich l. in Eisessig und Pyridin. Sein *Benzoylderivat* bildet lange, gelbe Nadeln vom Smp. 210°. In alkalischer Lsg. liefert es mit $K_3Fe(CN)_6$ *1,8-Dinitro-4-naphtol*, aus A. gelbe Kristalle, ll. in Aceton, wl. in W., Smp. 230°, letzteres beim Nitrieren mit verd. HNO_3: *1,3,8-Trinitro-4-naphtol (Naphtopikrinsäure)*, aus Eisessig gelbe, metallglänzende Kristalle, ll. in A., wl. in W. und Ä., Smp. 189°, bei höherer Temperatur verpuffend, identisch mit dem Nitrierungsprod. aus Martiusgelb. $SnCl_2 + HCl$ führen das 1,8,5-Nitronitrosonaphtol in ein *Diamidonaphtol* über, welches bei der Oxydation mit $FeCl_3$ eine in roten Nadeln kristallisierende Verb., wahrscheinlich ein *Amidonaphtochinon* liefert. — *1,5-Dinitronaphtalin* verhält sich gegen rauchende H_2SO_4 ganz analog der 1,8-Verb. Das *Benzoylderivat* des betreffenden *Nitronitrosonaphtols* schm. bei 193°. Aus letzterem und $K_3Fe(CN)_6$ entsteht *1,5-Dinitro-4-naphtol*, aus verd. A. strohgelbe, lange Kristalle, Smp. 135°, durch verd. HNO_3 überzuführen in *1,3,5-Trinitro-4-naphtol*, Smp. 175°. *1,5-Diamido-4-naphtol*, erhalten durch Reduktion des Nitronitrosonaphtols, Smp. des *Acetylderivats* (farblose Nadeln) 245°. Fügt man $FeCl_3$ zur HCl-Lsg. des Diamidonaphtols, so färbt sie sich zunächst blau, worauf wiederum ein in roten Nadeln kristallisierendes *Amidonaphtochinon* entsteht. — Behandelt man eine Lsg. des 1,5-Dinitronaphtalins in H_2SO_4 unterhalb 40° mit einer Lsg. von S in rauchender H_2SO_4, so färbt sie sich blau und liefert mit $SnCl_2 + HCl$ das *Sulfat* eines *Diamidodioxynaphtalins*. *Fa.*

Jacob Meisenheimer. Über Nitroanthracen [2]). — Bei Einw. von N_2O_3 (aus HNO_3 und As_2O_3) erhielten Liebermann und Lindemann [3]) zwei Körper, welche sie als *Salpetersäureanthracen*, $C_{14}H_{10}.NO_3H$, und *Untersalpetersäureanthracen*, $C_{14}H_{10}.N_2O_4$, ansprachen. Eine Verb., welche aus den beiden vorigen durch Behandlung mit NaOH entsteht, nannten sie *Nitrosoanthron*, $\overline{C_6H_4.CO.C_6H_4.CH}(NO)$. Nach den Untersuchungen des Vfs. sind die drei obigen Substanzen in Wirklichkeit *Dihydronitroanthranol*, $\overline{C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CH}(NO_2)$, bzw. dessen *Salpetrigsäureester*, $\overline{C_6H_4.CH(ONO).C_6H_4.CH}(NO_2)$, bzw. *Mesonitroanthracen*, $\overline{\underline{C_6H_4.CH.C_6H_4.C}}(NO_2)$. Letzteres gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ in Eisessiglsg. *Mesoanthramin* [4]), gelbe Blättchen, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln, in A. mit gelber

[1]) Vgl. D. R.-P. Nr. 76438, 79577. — [2]) Ber. 33, 3547—3549. — [3]) Ber. 13, 1584; JB. f. 1880, S. 498. — [4]) Vgl. Goldmann, Ber. 23, 2523; JB. f. 1890, S. 1011.

Farbe und grüner Fluorescenz, Smp. unscharf. *Monoacety* $C_{16}H_{13}NO$, grünliche Nadeln, wl. in A. (mit blauer Fluorescen 273 bis 274°.

Julius Schmidt. Studien in der Phenanthrenreihe. I. Mi Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren [1]). — Be leiten von N_2O_3 (aus HNO_3 und As_2O_3) in eine Bzl.-Lsg. des *threns* (unterhalb 35°) entsteht *Bismononitrodihydrophenanth* $NO_2.C_{14}H_{10}.O.C_{14}H_{10}.NO_2$, in würfelförmigen, fast weißen Kris Smp. 154 bis 155° (Zers.). Löst sich am besten in Bzl. (Lö etwa 1 : 250) und kristallisiert daraus unter Umständen mi Kristallbenzol, wodurch der Smp. auf 134 bis 135° erniedri Durch Kochen mit konz. HCl bzw. NaOH wird es kaum ve beim Erhitzen für sich auf 150 bis 160° oder mit konz. H_2SO es NO_2 ab, die weiteren Rk.-Prodd. waren nicht zu fassen. Kochen mit CH_3ONa wird es in ein *Mononitrophenanthren*, C_1 übergeführt, hellgelbe, glänzende Nadeln, Smp. 116 bis 117°, ll Chlf., Aceton, wl. in A. und Ä., l. in kalter konz. H_2SO_4 mit b in heißer mit grüner Farbe. Das Mononitrophenanthren schei von den drei bis jetzt bekannten [2]) verschieden zu sein. Als Einw.-Prod. von Phenanthren und N_2O_3 entsteht *Bismononitro phenanthren*, $NO_2.C_{14}H_{10}.C_{14}H_{10}.NO_2$, in Bzl. leichter l. als se (s. oben) und daher aus der Mutterlauge bei langem Stehen er Wl. in den üblichen Lösungsmitteln, aus A. hellgelbe, glänzende chen, Smp. 199 bis 200° (Entw. von N_2O_3). In kalter konz mit grünbrauner, in heißer mit grüner Farbe l. Gibt beim auf 200 bis 205° HNO_2 ab und geht in *Mononitrobisphenan* $NO_2.C_{14}H_9:C_{14}H_{10}$, über, aus Bzl. gelbe, glänzende, schief abgesc Prismen, Smp. 210 bis 212°, wl. in A. und Ä., unl. in kalter, l. i konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Beim Erwärmen mit C_2H_5ON das Bismononitrodihydrophenanthren *Dinitrobisphenanthran*, NO $:C_{14}H_9.NO_2$, schokoladenbraunes Pulver, sehr wl. in den gebräu Lösungsmitteln und daher nicht umzukristallisieren, Zers. geg l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Außer den beiden oben besch Verbb. entstehen bei Einw. von N_2O_3 auf Phenanthren auch Mo Dinitrophenanthrene. Mono- und Dinitrobisphenanthrene (s. ob die ersten Repräsentanten einer neuen Klasse ringförmiger Ver C-Skelett besteht aus zwei Phenanthrenkernen, deren Brücken- unter Lsg. der Brückenbindung derartig miteinander verknüp daß sie einen Vierring bilden.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Ernst Lamberts in Berlin. Verfahren zur Darstellu Sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 113784] [4]). — Zur Darst. von Sul wird das durch Erhitzen von Bisulfit und H_2SO_4 entstehen

---

[1]) Ber. 33, 3251—3260. — [2]) Vgl. G. A. Schmidt, Ber. 12, 1 f. 1879, S. 397. — [3]) Vf. nennt „*Phenanthran*" den Rest $C_{14}H_{10}$ des phenanthrens, $C_{14}H_{12}$. — [4]) Patentbl. 21, 1380.

sulfat, $[MeH_3(SO_4)_2]$, verwendet. Das Prod. schm. bereits bei 95 bis 100°. Bei höherer Temperatur zerlegt es sich unter Abspaltung von SO_3 und H_2SO_4. Dargestellt wurden *Benzolmono-, -di- und -trisulfosäure, Sulfanilsäure, α- und β-Naphtalinsulfosäure.* *Oett.*

J. J. Blanksma. Eine allgemeine Methode, Sulfoderivate mit Hilfe von Disulfiden zu erhalten. (Vorläufige Mitteilung [1]). — In Fortsetzung seiner Untersuchungen [2]) dehnte der Vf. seine Versuche mit Na_2S_2 auf eine große Anzahl von Substanzen aus. Es wurden Disulfide erhalten, welche sich durch HNO_3 zu Sulfosäuren oxydieren ließen. Auf diese Weise kann man zu Sulfosäuren gelangen, die sonst nur sehr schwer oder überhaupt nicht zu erhalten sind. Bei der Einw. von Na_2S_2 gehen o-Dinitro-, o-Chlornitro- und o-Bromnitrobenzol in o-o-Dinitrodiphenyldisulfid, $NO_2.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NO_2$, über, welches bei der Oxydation sich in o-Nitrosulfonsäure überführen läßt. Das p-Chlornitrobenzol gibt die entsprechenden Derivate. Das Dichlor(brom-)nitrobenzol 1, 4, 2 und Chlor- und Bromdinitrobenzol-1, 2, 4 tauschen leicht ein Halogenatom bei der Einw. von Na_2S_2 aus. Die erhaltenen Substanzen geben bei der Oxydation mit HNO_3 die entsprechenden Sulfosäuren. Ebenso geben das Benzylchlorid und sein o-Nitroderivat Disulfide, welche sich aber nur zum Teil zu Sulfosäuren oxydieren lassen. Die Oxydation geht größtenteils bis zur Bildung einer Carboxylgruppe. Analog geben Allyl- und Äthylenbromid Disulfide, von denen das letztere bei der Oxydation quantitativ Äthylendisulfosäure liefert. Aus Na-Monochloracetat entsteht das Disulfid $NaOOC.CH_2.S.S.CH_2.COONa$, das bei der Oxydation Sulfoessigsäure liefert. Es ist also der Schluß berechtigt, daß die Einführung einer Sulfogruppe durch die Vermittelung eines Alkalidisulfids eine ebenso häufig anwendbare Rk. ist, wie die Einführung einer COOH-Gruppe durch Vermittelung von ClCN. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Lw.*

F. Krafft. Über die Reindarstellung aromatischer Sulfosäuren [3]). — Durch Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes wurden verschiedene Sulfosäuren rein dargestellt: *Benzolsulfosäure*, Smp. 65 bis 66°, *p-Toluolsulfosäure* und *Brombenzolsulfosäure.* Auch verschiedene *Naphtalinsulfosäurederivate* waren auf diese Weise unzersetzt flüchtig. *Bsch.*

F. Krafft und W. Wilke. Über Isolierung von Sulfosäuren durch Vakuumdestillation [4]). — Vff. zeigen, daß auch solche Sulfosäuren, welche bei vermindertem Drucke nicht unzers. sieden, im Vakuum der Quecksilberpumpe sich destillieren lassen. So geht im Vakuum des Kathodenlichtes die *Benzolsulfosäure*, $C_6H_5SO_3H$, (Steighöhe der Dämpfe etwa 90 mm) bei 135 bis 137° über und zeigt dann den Smp. 65 bis 66°. Die *p-Chlorbenzolsulfosäure*, $C_6H_4Cl.SO_3H$, Sdp. 147 bis 148° (Steighöhe der Dämpfe 60 mm, Badtemperatur 175 bis 180°), Smp. 68°. Die *p-Brombenzolsulfosäure*, $C_6H_4Br.SO_3H$, Sdp. 155° (Steighöhe der Dämpfe 60 mm), Smp. 102 bis 103°. Das *p-Toluolsulfochlorid*, Sdp. 80° (Steighöhe der Dämpfe etwa 95 mm, Badtemperatur etwa 100°), Smp. 69°. Die *p-Toluolsulfosäure*, Sdp. 146 bis 147° (Steighöhe der Dämpfe 65 mm,

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 111—114. — [2]) Procès verbal de la séance de l'acad. roy. d'Amsterdam 1899, S. 299. — [3]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, II, S. 136. — [4]) Ber. 33, 3207—3209.

Badtemperatur 155 bis 160°), Smp. 34 bis 35°. Das *p-Xylolsulf* Sdp. 77° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm), Smp. 24°. Die *p-Xy säure*, Sdp. 149° (Steighöhe der Dämpfe 55 mm), Smp. etwa 48 Sulfosäuren, die selbst nicht unzers. flüchtig sind, lassen sich Derivate im völligen Vakuum noch gut destillieren. So zers. *p-Nitrobenzolsulfosäure* bereits bei 180 bis 190° und ist dah mehr flüchtig, dagegen geht *p-Nitrobenzolsulfochlorid* im a Vakuum bei 108° konstant über.

Wilhelm Vaubel. Über die Abspaltung, bzw. den Er Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch nascierendes Cl [1]). Vf. früher gezeigt hat, läßt sich bei Benzolderivaten, in denen Sulfogruppe in der o- und p-Stellung zur orientierenden Hydrox Amidogruppe befindet, die Sulfogruppe durch nascierendes Br Bei Naphtalinderivaten trifft diese Regel nicht zu. Jetzt unt der Vf. die Einw. des nascierenden Cl, indem er Naphtol- und aminsulfosäuren mit HCl erhitzte und $KClO_3$ hinzusetzte. Der dauerte ungefähr $^1/_2$ Stunde. Es erwies sich, daß diese Säur ihrem Verhalten in drei Klassen geteilt werden müssen. Klasse umfaßt solche, bei denen sich eine Sulfogruppe in o- ode lung zur OH- oder NH_2-Gruppe befindet, und also aus diesem eine Abspaltung eintritt. Das sind die Säuren:

NH_2	SO_3H	SO_3H		Abgespaltene SO_3
1	4	0		100 Proz.
OH	SO_3H	SO_3H	SO_3H	
1	4	0	0	75 „
2	3	6	0	50 „
2	3	7	0	55 „
2	3	6	8	25 „

Als zweite Klasse von Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren ha solche, bei denen eine Abspaltung in o- und p-Stellung sta könnte, aber aus noch näher zu erforschenden Gründen nicht sta Das sind die Säuren: NH_2, SO_3H, SO_3H, 1, 4, 8; 1, 2, 7 und OH SO_3H, 1, 4, 8. Eine dritte Klasse von Säuren läßt direkt d Stellung der Sulfogruppe zum OH und NH_2 vermuten, daß k spaltung stattfinden wird, was durch den Versuch bestätigt wur diesen Säuren sind untersucht worden: NH_2, SO_3H, SO_3H, 1, 8, 0 1, 3, 8; 2, 5, 0; 2, 6, 8 und OH, SO_3H, SO_3H, 2, 6, 0; 2, 6, 8 also das Ergebnis der Arbeit, daß nur bei einzelnen Säuren Wirkung der Hydroxyl- bzw. Amidogruppe zum Ausdruck kon aber bei anderen gewisse Gruppen die Abspaltung verhindern.

A. Purgotti und C. Monti. Über einige Derivate des m benzyls [2]). — *m-Nitrobenzylsulfosäure*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3$ läßt sich aus den Salzen nicht rein darstellen, sondern muß ü Chlorid gereinigt werden. Weiße Kriställchen, sll. in W., wl übrigen Lösungsmitteln, Smp. 74°. *Na-Salz*, $C_7H_6NSO_5Na$, E m-Nitrobenzylchlorid und Na_2SO_3, feine weiße Nadeln, ll. in heißem A. *Ba-Salz*, $(C_7H_6NSO_5)_2Ba, 3H_2O$, lange, weiße Nade

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 686—687. — [2]) Gazz. chim. II, 246—260.

heißem W., wl. in A. *Pb-Salz*, $(C_7H_6NSO_5)_2Pb$, kurze, weiße Nadeln, l. in heißem W., wl. in A. *Ag-Salz*, $C_7H_6NSO_5Ag$, weiße, am Licht veränderliche Blättchen oder große Kristalle, ziemlich l. in W. *Methylester*, $C_7H_6NSO_5.CH_3$, kleine Kristalle, unl. in W., l. in A. und Ä., Smp. 77°. *m-Nitrobenzylsulfochlorid*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_2Cl$, farblose, trimetrisch-holoëdrische Kristalle, welche auch gemessen wurden, Smp. 100°, Erstarrungspunkt 75°. *Amid*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_2.NH_2$. weiße, glänzende Blättchen, ll. in heißem W., wl. in A., Smp. 159° (zers.), *m-Amidobenzylsulfosäure*, $C_6H_4(NH_2).CH_2.SO_3H$, weiß, kristallinisch, sehr ll. in W., unl. in A. und Ä., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. *m-Nitrobenzylanilin*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_5$, orangerote Nädelchen, unl. in W., ll. in heißem A., Chlf. usw., Smp. 84,5°. *Chlorhydrat*, weiße Blättchen, durch W. zers. *Acetylderivat*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, lange, gelbe Nadeln, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Smp. 48°. *m-Amidobenzylanilin*, $C_6H_4(NH_2).CH_2.NH.C_6H_5$, dünne, lange Nadeln, Smp. 60°, Smp. des *Chlorhydrats* 161°. *m-Nitrobenzyl-o-toluidin*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, orangegelbe Schuppen, Smp. 62°. *m-Nitrobenzyl-m-toluidin*, kristallinisches Pulver, Smp. 67°. *Chlorhydrat*, weiße, glänzende Nadeln, durch W. zers. Beim Kochen von m-Nitrobenzylchlorid mit p-Toluidin in alkoh. Lsg. entsteht, auch wenn letzteres im Überschuß ist, eine tertiäre Base, *m-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*, $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2N.C_6H_4.CH_3$, kanariengelbe, stark glänzende Nädelchen, unl. in W., sll. in heißem A., Smp. 86°. *Fa.*

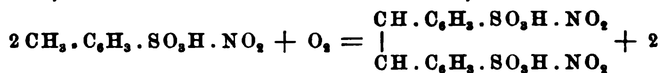
E. Twitchell. Benzolstearinsulfonsäure und andere Sulfonsäuren, welche das Stearinsäureradikal enthalten [1]). — Setzt man zu einem Gemisch von Benzol und Ölsäure einen großen Überschuß von konz. H_2SO_4 unter Kühlung und allmählich hinzu, so findet die Rk. statt: $C_6H_6 + C_{18}H_{36}O_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2) + H_2O$, und es entsteht die *Benzolstearinsulfonsäure*. Sie läßt sich von den übrigen Beimengungen, welche bei dieser Rk. entstehen, dadurch trennen, daß sie sich aus wäss. Lsg. durch etwas HCl oder H_2SO_4 aussalzen läßt. Sie ist eine zweibasische Säure, in der die Sulfogruppe durch Methylorange und die Fettsäure mit Phenolphtaleïn titriert werden kann. Sie ist in P.Ä. unl., bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, halbfeste Masse, bei 100° ein zähes Öl, wird durch Erhitzen mit HCl auf hohe Temperaturen sehr langsam zers. Beim Erhitzen auf 170° während $3^1/_2$ Stunden wurden bloß 15 Proz. zers. Die Ausbeute ist, auf Ölsäure berechnet, fast theoretisch. Die *Naphtalinstearinsulfonsäure*, $C_{10}H_6(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$, wird analog der Benzolverb. erhalten und ist ihr durchaus ähnlich. Sie ist bloß wenig flüssig. Auf ganz ähnliche Weise wird auch die *Phenolstearinsulfonsäure*, $C_6H_3(OH)(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$, dargestellt, welche der vorigen durchaus ähnlich ist, aber nicht ganz rein, wahrscheinlich wegen der Bildung einer Disulfonsäure, zu erhalten war. *Lw.*

Levinstein Limited in Manchester. Verfahren zur Herstellung von Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 106961] [2]). — Durch Einw. geeigneter Oxydationsmittel, wie Hypo-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 22—26. — [2]) Patentbl. 21, 215.

chlorit oder Hypobromit, bei Ggw. eines kaustischen Alkalis auf *toluolsulfosäure* erhält man *Dinitrostilbendisulfosäure*:



$$2\,CH_3.C_6H_3.SO_3H.NO_2 + O_2 = \begin{matrix} CH.C_6H_3.SO_3H.NO_2 \\ | \\ CH.C_6H_3.SO_3H.NO_2 \end{matrix} + 2$$

Unter gewissen Reaktionsbedingungen werden andere Oxydatio eventuell neben Dinitrostilbendisulfosäure erhalten. Letztere Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

The Clayton Aniline Co., Limited, in Clayton b. Ma Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbenreihe. [Nr. 113514] [1]). — Gelbe bis orangene direkt färbende Baum stoffe der Stilbengruppe werden erhalten durch Kondensation nitrostilbendisulfosäure mit primären Aminen oder Diaminen von kaustischen Alkalien. Die *Dinitrostilbendisulfosäure* wird aus p-nitrotoluolsulfosaurem Na durch Einw. von unterchlor Na bei Ggw. von NaOH. Als zur Kondensation mit dieser S sonders geeignet erscheinen die Dehydrothiotoluidinsulfosäure Primulin. Die durch Kondensation mit Diaminen erhaltenen F besitzen im allgemeinen ein freies NH_2, welches diazotiert wer und nach Kombination mit „Entwicklern" dunklere Farben gib

J. Tröger und E. Ewers. Über alkylthiosulfonierte A ester [2]). — Während man durch Einw. von alkylsulfinsaure auf *α-Chloracetessigester* alkylsulfonierte Acetessigester nicht kann, gelingt auffallenderweise die Darst. von alkylthiosulfonie essigestern, wenn man Chloracetessigester mit *thiosulfonsaure* in alkoh. Lsg. umsetzt. Mit Chloraceton reagieren thiosulfonsa geben aber keine beständigen Verbb., während die entspreche setzung mit α-Chloracetessigester zu wohlcharakterisierten, ausg kristallisierenden Prodd. führt. *Phenylthiosulfonacetessigester*, C_1 $= CH_3CO.CH(S.SO_2C_6H_6)COOC_2H_5$, bildet sich, wenn man acetessigester mit benzolthiosulfonsaurem K. in alkoh. Lsg. 1 bis 2 erhitzt und das mit W. abgeschiedene Rk.-Prod. durch Umkrist aus A. reinigt. Weiße, kompakte, bei 55 bis 56° schm. Kristalle. *thiosulfonacetessigester*, $C_{13}H_{16}O_5S_2$, analog der Phenylverb. aus thiosulfonsaurem Salz bereitet, prachtvolle, glasglänzende, rh Tafeln, Smp. 62 bis 63°. Wird bei der Darst. der vorgenannt zu lange erhitzt (1/4- bis 1/2 stündiges Erhitzen ist zur Umsetz reichend), so gelangt man zu einem nicht einheitlichen, öligen I indem durch zu lange Einw. ölige Spaltungsprodukte entsteh mittels o-toluolthiosulfonsaurem Salz gewonnene *o-Tolylthios essigester* bildet ein dickes, braun gefärbtes Öl. *β-Naphtylthios essigester*, $C_{16}H_{16}O_5S_2$, bei 82° schm. Kristalle. *α-Naphtylthios essigester*, glasglänzende Kristalle (aus A.), Smp. 89 bis 90°. genannten Verbb. geben in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine blutrote Vff. versuchten auch eine Umsetzung zwischen alkylthiosul Salzen und den Estern der Monochloressigsäure, gelangten abe nur zu öligen Rk.-Prodd., deren Analysen nur annähernd oder alkylthiosulfonierten Essigestern entsprachen.

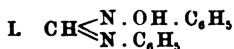
[1]) Patentbl. 21, 1122. — [2]) Arch. Pharm. 238, 309—317.

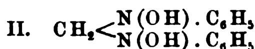
Aminoderivate.

Eugen Bamberger. Über den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole [I] [1]). — Die Abhandlung enthält theoretische Erörterungen über das Verhalten des Arylhydroxylamins gegen H_2SO_4 und den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. *Stlm.*

Eugen Bamberger und Fredr. Brady. Über die Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine [2]). — Veranlaßt durch die Mitteilung von Jul. Schmidt: „Über die Reduktion des Nitrobenzols mit Natrium", in welcher ein Dinatriumsalz des Phenylhydroxylamins beschrieben wird, teilen Vff. früher angestellte Versuche über diesen Gegenstand mit. *Phenylhydroxylamin* hat neben basischen auch saure Eigenschaften. Es löst sich unter Luftabschluß in nicht zu verd. NaOH klar und merklich reichlicher wie in reinem W. auf. Das *Mononatriumsalz* wird in Form eines kristallinischen Pulvers erhalten, wenn die äth. Lsg. von Phenylhydroxylamin kurze Zeit der Einw. des Alkalimetalls überlassen wird. Analog ist auch das *Mononatrium-p-chlorphenylhydroxylamin* erhältlich. Dinatriumverbb. konnten nicht erhalten werden. Die Einw. von luftfreier NaOH-Lauge auf Phenylhydroxylamin besteht in einer Oxydation und Reduktion: $3(C_6H_5NH.OH) = C_6H_5N_2O.C_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2H_2O$. Die Konz. und absolute Menge des Alkalis wirkt beschleunigend auf die Rk., die sehr viel langsamer verläuft wie bei Ggw. von Luft [3]). Zwei in o-Stellung zur Hydroxylamingruppe befindliche Methylradikale wirken auf die Beständigkeit des Mol. gegen Alkalien in günstigem Sinne ein. Äthylalkoh. KOH wirkt auf Phenylhydroxylamin in folgendem Sinne: $2.(C_6H_5NH.OH) = C_6H_5.N_2.C_6H_5 + H_2O$. Methylalkoh. KOH wirkt in gleicher Weise, nur bilden sich neben Azobenzol saure Substanzen, Nitrobenzol und Anilin. *Stlm.*

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf β-Arylhydroxylamine [4]). — Arylhydroxylamine reagieren mit Formaldehyd nach folgender Gleichung: $CH_2O + 2(Ar.NH.OH) = C_8H_4N_2O_2Ar_2 + H_2O$. Durch Reduktion dieses Rk.-Prod., z. B. des Methylendiphenylhydroxylamins zu Anilin und Methylanilin, sowie zu einer Base $C_{13}H_{12}N_2O$ der Formel I, wurde für das Formaldehydkondensationsprod. die Formel II eines *Methylendiphenylhydroxylamins* bewiesen.


I. $CH \lessgtr {N.OH.C_6H_5 \atop N.C_6H_5}$


II. $CH_2 < {N(OH).C_6H_5 \atop N(OH).C_6H_5}$

Diese Methylenäther haben schwach saure (Färbung mit Cu-Acetat und $FeCl_3$) und basische Eigenschaften. Mineralsäuren, Ätzlaugen, kochendes W. wirken zersetzend, beginnend mit einer hydrolytischen Dissoziation: $CH_2[N(OH)Ar]_2 = CH_2O + ArN.OH + Ar.N<$. Auch Lsgg. von A., Aceton, Bzl. usw. wirken zuerst im Sinne vorstehender Gleichung; dann bilden sich Verbb. $C_2H_2O_2(NAr)_2$: $2(CH_2O) + 2(Ar.N<) = C_2H_2O_2(NAr)_2 + H_2$. Der frei werdende Wasserstoff wird zu Reduktionszwecken verbraucht. Die Verbb. $C_2H_2O_2(NAr)_2$,

---

[1]) Ber. 33, 3600—3622. — [2]) Daselbst, S. 271—274. — [3]) Vgl. Ber. 33, 100 ff.; diesen JB., S. 1007. — [4]) Ber. 33, 941—955.

N-Arylglycerine, sind intensiv gelb gefärbt. Durch Zusatz vo aldehyd wird deren Bildung beschleunigt. Sie entstehen auch au aldehyd und Hydroxylamin direkt und beim Kochen einer wä von N-Methylenarylhydroxylaminäthern und sind identisch Verbb., die Pechmann[1]) durch Einw. von Diazomethan auf aryl darstellte. Zur Darst. des *Methylen-NN-Diphenylhydrox* fügt man zu einer eiskalten Lsg. von Hydroxylamin in A. Form hinzu und fällt durch Zusatz von W. aus; weiße, sich leic färbende Nadeln, Smp. 106,5° unter Zers.; $FeCl_3$ erzeugt bräunl lette Färbung; bei Zusatz von viel Eisensalz tritt Geruch nac benzol auf; Cu-Acetat färbt grün; beim Kochen bildet sich benzol; Fehlingsche Lsg., CrO_3 und andere Oxydationsmittel e gleichfalls Geruch nach Nitrosobenzol. Bei längerem Stehen ei des Methylenäthers in HCl, schneller beim Erwärmen, scheidet s *hydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol*, $OH.NH.C_6H_4CH_2OH-H_2O$, eines Chlorhydrats[2]) aus. NaOH wirkt bei Luftabschluß auf den äther nicht ein; bei Luftzutritt bildet sich Geruch nach Nitros dann nach Nitrobenzol. Beim Digerieren mit kochendem W. bil Azobenzol, Nitrobenzol, Isonitril und wahrscheinlich *N-Phenylä Glyoxims*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, gelbe Nadeln aus Bzl., Smp. 182 bis 183°. erzeugt eine grünlich gelbe Färbung, schwache Trübung und Geru Nitrosobenzol. $CuSO_4$ anhydriert zu *Diphenyloxyformamidin*. *N-äther des Glyoxims* wird zweckmäßig aus dem Methylenäther un aldehyd dargestellt; ll. in den üblichen Solventien außer P.Ä dationsmittel erzeugen Nitrosobenzol; Mineralsäuren und Ät spalten Phenylhydroxylamin ab und zugleich Glyoxal. — *M N,N-diparaditolylhydroxylamin*, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, glänzende Nadel 103°; l. in den organischen Solventien, unl. in W.; wl. in P.Ä.; sich ganz wie das Homologe. *N-Paratolyläther des Glyoxims*, C_{16} Blättchen oder flache Nadeln, Smp. etwa 208°; ll. in Chlf., Bzl Ä., A., P.Ä.; färbt sich bräunlich und nimmt Isonitrilgeruch hält sich wie sein Homologes. — *Methylen-N,N-dimetatolylhydro* weiße Nadeln, Smp. 118°, wl. in A., P.Ä.; ll. in Chlf., Ä., Ac *Methylen-N,N-diparachlortolylhydroxylamin*, $C_{13}H_{12}N_2O_2Cl_2$, weiße Smp. 103°; nach dem Wiedererstarren, Smp. 140° unter Zer A., Aceton, Chlf., wl. in P.Ä. *N-Parachlorphenyläther des G* $C_{14}H_{10}N_2O_2Cl_2$, goldgelbe Blättchen, Smp. 239 bis 240° (aus B in A., P.Ä., ziemlich l. in heißem Bzl.; gibt beim Erwärmen mit 5 Essigsäure und Phenylhydrazin *Glyoxalosazon*, Smp. 179°. *M N,N-diparabromphenylhydroxylamin*, $C_{13}H_{12}N_2O_2Br_2$, Nadeln, S *N-Parabromphenyläther des Glyoxims*, $C_{14}H_{10}N_2O_2Br_2$, goldgelbe Smp. 230°; wl. in Aceton, Bzl., Ligroin, l. in A. und Chlf.; kochen essig bildet Dibromazoxybenzol, Smp. 169 bis 170°, und p-Bro H_2SO_4 bildet außerdem o-p-Dibromanilin und Anilin. — *O-Methylen xylyl-1-hydroxylamin*, $CH_2:[ONH.C_6H_3.(CH_3)(CH_3)]_2$, wurde nebe Azoxyxylol aus Hydroxylamin und Formaldehyd erhalten; weiße Smp. 125°; l. in A., Aceton, Bzl., Chlf.; wl. in P.Ä.; beständiger

[1]) Ber. 30, 2461 und 2871; vgl. JB. f. 1897, S. 1836. — [2]) Vgl. Nr. 87972.

oben beschriebenen N-Ä.; die Lsgg. färben sich auch nach Zusatz von Formaldehyd nicht gelb; Farbrkk. mit $FeCl_3$ und Cu-Acetat bleiben aus. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 tritt unter Gelbfärbung erst Chinon- und Formaldehydgeruch auf, dann bildet sich Aminoxylenol, $C_6H_2\overset{1}{O}H.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{6}{C}H_3$; kochende HCl erzeugt Dimethyl-p-chloranilin, $C_6H_2.\overset{1}{Cl}.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{6}{C}H_3$, Smp. 91°. Auch Alkalien scheinen in gleichem Sinne einzuwirken. *Stlm.*

Eug. Bamberger und Fred. Tschirner. Über die Einwirkung von Diazomethan auf β-Arylhydroxylamine [1]). — Bei Versuchen, *β-Phenylhydroxylaminmethyläther* aus *Phenylhydroxylamin* mit Diazomethan darzustellen, zeigte sich, daß Diazomethan nicht den Methyl-, sondern den Methylenäther erzeugt, indem es wie ein Gemisch von Stickstoff und Methylen reagiert: $CH_2N_2 + 2.(C_6H_5.NH.OH) = CH_2[N(OH).C_6H_5]_2 + N_2 + H_2$. Die resultierenden Verbb. sind also identisch mit dem aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhältlichen *NN-Methylendiphenylhydroxylamin*. Bei anderen Arylhydroxylaminen verlief die Rk. in gleichem Sinne. Aus *2,5-Xylyl-1-hydroxylamin* und Diazomethan entstand ebenfalls der N- und nicht der O-Äther. *p-Chlorphenylhydroxylamin* wird durch Diazomethan in *pp-Dichlorazoxybenzol*, Smp. 155°, umgewandelt. Die Konstitution des NN-Methylendiphenylhydroxylamins wurde durch Red. mit Aluminiumamalgam in äth. Lsg. zu Anilin und Methylanilin bewiesen. — Bei allen mit Diazomethan ausgeführten Versuchen wurde ein *Polymethylen*, $[CH_2]_n$, isoliert; kreideähnliches Pulver; unl. in den organischen Lösungsmitteln; wl. in Cumol und Pyridin, Smp. 128°. *Stlm.*

Eugen Bamberger. Über die Oxydation wässeriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff [2]). — *Phenylhydroxylamin* wird durch luftfreies W. bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Bei Ggw. von Sauerstoff verändert sich eine wäss. Lsg. oder Suspension von Arylhydroxylaminen ziemlich schnell. Das primäre Prod. der Oxydation ist ein *Nitrosoaryl*, durch dessen Einw. auf unveränderte Base Azoxyverbb. entstehen, so daß in einigen Fällen das Nitrosoaryl nicht zu isolieren ist, während bei orthodimethylierten Arylhydroxylaminen die Rk. $ArNH.OH + ArN.O = Ar.N_2O.Ar + H_2O$, überhaupt nicht verwirklicht wird. Neben Nitrosoaryl usw. bildet sich in allen Fällen 1 Mol. *Wasserstoffsuperoxyd*, $ArNH.OH + O_2 = Ar.NO + H_2O_2$. Die Oxydation verläuft also in gleicher Art wie die des Phosphors, Pinens und gewisser Metalle. Es ist deshalb nach der Auffassung von Engler und Wild [3]) die Bildung eines Superoxyds der Formel $C_6H_5N{<}^{O}_{O}{>}$ anzunehmen. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, daß alkalisch-wäss. Lsgg. von Phenylhydroxylamin, mit Luftsauerstoff oxydiert, neben *Azoxybenzol* auch *Nitrosobenzol* liefern. Vf. nimmt jedoch an, daß Nitrobenzol durch Oxydation von Nitrosobenzol entsteht. Die Ggw. von Alkalien beschleunigt die Rk. infolge der Anwesenheit von OH-Ionen; H_2O_2 bildet sich fast gar nicht. Versuche ergaben, daß Alkalien überhaupt beschleunigend wirken auf die Oxydation von Phenyl-

---

1) Ber. 33, 955—959. — 2) Daselbst, S. 113—122. — 3) Ber. 30, 1669; vgl. JB. f. 1897, S. 447.

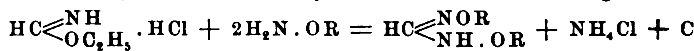
hydroxylamin mit H_2O_2 und daß nur bei Ggw. von OH-Ione benzol entsteht. — Zum Schluß weist Vf. auf die Abhandl W. Manchot „Über freiwillige Oxydation“ hin, in der nach wird, daß verschiedene Phenole und Hydrazokörper unter Bild H_2O_2 oxydiert werden, und teilt mit, daß gleiche Beobachtun an „gemischten“ Hydrazokörpern: $CH_3.C(NOH).NH.NH.C$ $CH_3.C(NOH).NH.NH.C_6H_4Cl$ (p) von ihm gemacht sind.

Eugen Bamberger. Berichtigung[1]). — Vf. berichtigt sein Angabe[2]), daß Engler-Wild für die „Sauerstoffaktivierung eine befriedigende Erklärung gegeben haben, dahin, daß A. Ba gleichzeitig und unabhängig die gleiche Theorie ausgesprochen h

G. Schroeter und M. Peschkes. Über einige neue H aminabkömmlinge der Ameisensäure[3]). — Entgegen den A Nefs, Jones und Biddles[4]) schreiben Vf. der *Formhydro* die den anderen Hydroxamsäuren entsprechende Konstitution =NOH zu, da sie mit $FeCl_3$ Rotfärbung gibt, ein Cu-Salz de

$CH\lessgtr^{NO}_{O}>Cu$ bildet und sich mit Aceton zu Acetoxim und

säure umsetzt. Die frühere Angabe[5]), daß durch Umsetzung von *α hydroxylamin*, C_7H_9NO, mit Ameisensäureester der Dibenzyl Formhydroxamoxims entsteht, hat sich nicht bestätigt. Das b Rk. entstehende höher siedende Öl ist *Benzaldoximbenzyläther*, der sich auch beim Erhitzen von α-Benzylhydroxylamin für sic — p-Chlor- und p-Brombenzylhydroxylamin sind unzersetz lierende, gut kristallisierende Verbb. Die Darst. des p-Nitr hydroxylamins gelang nicht, da bei der Einw. von Na-Aceto p-Nitrobenzylchlorid p_2-Dinitrostilben entsteht. Mit Benzaldo steht der gewünschte p-Nitrobenzylbenzaldoximäther, der sic nicht spalten läßt. Gleiche Beobachtungen wurden bei den p-Ch p-Brom-benzyl-p-chlor- und p-Brom-benzaldoximäthern Schüttelt man Formimidochlorhydrat (HCl + alkoh.-äth. HC mit α-alkylierten Hydroxylaminen, so bilden sich glatt die ents den *Formhydroxamoximdialkyläther* nach der Gleichung:



$$HC\lessgtr^{NH}_{OC_2H_5}.HCl + 2H_2N.OR = HC\lessgtr^{NOR}_{NH.OR} + NH_4Cl + C$$

Es sind schwach basische Verbb., deren Chlorhydrate durch dissoziiert und beim Erwärmen mit A. partiell in Alkylhydro chlorhydrate gespalten werden. Das Imidowasserstoffatom durch Alkyl ersetzen. — *Experimenteller Teil.* *α-Benzylhydr* liefert beim Erhitzen mit Ameisensäureester auf 130° ein Ö 183°, das mit HCl Benzylhydroxylaminchlorhydrat bildet; beim der Reagenzien auf 150° entsteht hauptsächlich *Benzaldoxim- äther*, $C_6H_5.CH:N.O.CH_2C_6H_5$, Smp. 30 bis 31°. — Eine alk von Na-Acetoxim und p-Nitrobenzylchlorid färbt sich beim E dunkel und scheidet p_2-Dinitrostilben, Smp. 285°, ab. Mit N aldoxim bildet sich *Benzaldoximnitrobenzyläther*, $C_{14}H_{12}N_2O_3$,

---

[1]) Ber. 33, 1419. — [2]) Daselbst, S. 117; vgl. vorstehendes R [3]) Ber. 33, 1975—1987. — [4]) Ber. 31, 2720; vgl. JB. f. 1898, S. [5]) Ber. 31, 2191; vgl. JB. f. 1898, S. 1001.

61° (aus A.). Reines p-Chlorbenzylchlorid reagiert bei 15stündigem chen mit Na-Acetoxim in alkoh. Lsg. unter Bildung von p-Chlorzylacetoxim, $Cl.C_6H_4.CH_2.O.N:C.(CH_3)_2$, Fl. mit Wasserdämpfen chtig, die bei der Spaltung mit HCl *p-Chlorbenzylhydroxylaminchlorlrat*, $Cl.C_6H_4.O.NH_2.HCl$, liefert; Blättchen, l. in W. und A., sublisert, ohne zu schmelzen; bildet mit Kaliumcyanat p-Chlorbenzyloxyrnstoff, $Cl.C_6H_4.CH_2.O.NH.CO.NH_2$, Smp. 155 bis 156°. Das dem Chlorhydrat mit KOH in Freiheit gesetzte p-Chlorbenzyllroxylamin, C_7H_8NOCl, hat $Sdp._{17}$ 127,4 bis 128,2°; Smp. 38°. — *Bromhydroxylaminchlorhydrat*, $C_7H_9NOClBr$, ist der Chlorverb. durch ähnlich; die freie Base hat Sdp. 157 bis 158°; Smp. 36 bis 37°; Brombenzyloxyharnstoff, $Br.C_6H_4.CH_2.O.NH.CO.NH_2$, Smp. 157 158°. Bei der Wasserdampfdest. der ursprünglich gewonnenen hprodd. von p-Chlor- und p-Brombenzylacetoxim hinterbleibt im ckstande *p-Chlorbenzyl-p-chlorbenzaldoximäther*, $Cl.C_6H_4CH:N.O$ $H_2.C_6H_4Cl$, Smp. 114°, bzw. *p-Brombenzyl-p-brombenzaldoximäther*, $.C_6H_4.CH:N.O.CH_2.C_6H_4.Br$, Smp. 130°, die nicht in Aldoxime l Hydroxylamine zu spalten sind. — Beim Schütteln einer alkoh. ;. von α-Benzylhydroxylamin mit Formimidoätherchlorhydrat bildet *Formhydroxamoximdibenzyläther*, $C_{15}H_{16}N_2O_2$, Smp. 42°; ll. in den anischen Solventien; wl. in P.Ä., unl. in W. Analog entsteht aus Chlorbenzylhydroxylamin *Formhydroxamoximdi-p-chlorbenzyläther*, $H_{14}N_2O_2Cl_2$, Nadeln, Smp. 92,5 bis 93,4°; ziemlich schwer l. in A. m Versetzen der äth. Lsg. mit Acetylchlorid scheidet sich das Chlorlrat ab. Aus der Lsg. kristallisiert beim Verdunsten *Acetylformlroxamoximdi-p-chlorbenzyläther*, $C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$, Smp. 102 bis 103,4° s P.Ä.), dessen äth. Lsg. durch HCl zunächst nicht gefällt wird. *rmhydroxamoximdi-p-brombenzyläther*, $C_{15}H_{14}N_2O_2Br_2$, Nadeln, p. 100°, wl. in A.; *Acetylformhydroxamoximdi-p-brombenzyläther*, $H_{16}N_2O_3Br_2$, Smp. 94 bis 95°; analog der Cl-Verb. *Stlm.*

Eug. Bamberger und Bogdan Szolayski. Über die Einwirkung Luft und Wasser auf β-Benzylhydroxylamin [1]). — Aromatische ylhydroxylamine zers. sich, wie früher [2]) gezeigt war, unter dem flusse von W. und Luft im Sinne der Gleichung $Ar.NH.OH$ $O_2 = ArNO + H_2O_2$. Der Versuch mit *β-Benzylhydroxylamin* rlief in bezug auf die Bildung des H_2O_2 analog den aromatischen rbb., im übrigen verläuft er komplizierter. Es wurden 210 g β-Benzyldroxylamin in 9800 g W. monatelang der Einw. eines Luftstromes sgesetzt; schon nach kurzer Zeit verwandelten sich die Kristalle der se in ein schweres Öl, das allmählich wieder festere Konsistenz anhm. Nach 5 Monaten wurde davon abfiltriert (Rückstand A) und s Filtrat ausgeäthert (Extrakt B). Aus A hinterblieb beim Waschen it Ä. ein fester Körper, aus dem durch Kochen mit NaOH *Benzylidennzhydrazid*, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_5$, Smp. 204 bis 205°, abeschieden wurde; wl. in kaltem, ll. in heißem A. und Chlf.; zerfällt bei er Hydrolyse mit HCl in Benzoësäure, Benzaldehyd und Hydrazin. Der in NaOH unl. Rückstand hat die Zus. eines *Benzaldoximanhydrids*, $C_{14}H_{12}N_2O$; Nadeln aus Bzl., Smp. 208°; wl. in Bzl., Chlf., A.; beim

[1]) Ber. 33, 3193—3201. — [2]) Daselbst, S. 113; dieser JB., S. 985.

Erwärmen mit konz. H_2SO_4 scheinen Benzaldehyd und NH_3 stehen. Die Konstitution der Verb. konnte nicht aufgeklärt we Das äth. Filtrat (B) (vgl. oben) wurde mit kalter n-NaOH ex das beim Carbonisieren ausfallende Öl (30 g) wurde in Ä. aufger die letzten Extrakte wurden besonders aufgearbeitet. Jene 30 reines *Antibenzaldoxim*, Sdp.$_{20}$ 133 bis 135°. Aus den letzten äth. E scheidet sich *s-Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$ Smp. 237°, aus. Nach dem Behandeln des Extraktes B mit heiße hinterblieb eine halbfeste Masse, aus der mit warmem Bzl. *Be benzaldoxim*, $C_6H_5.CH.N.CH_2.C_6H_5$, isoliert wurde, Smp. 82,5
\O/
(aus Ligroin); durch Spaltung in Benzaldehyd und Benzylhydro als solches charakterisiert. Das nach dem Behandeln mit Bzl bleibende Öl wurde mit Ä. behandelt. Dabei blieb eine dick im Rückstande, aus der bei wiederholtem Behandeln mit Bisu anscheinend nicht abnehmende Menge *Benzaldehyd* extrahier (stetige Neubildung desselben?). Bei der fraktionierten Dest. d standes schied sich aus dem Destillationsrückstand eine *Ve* Smp. 212 bis 213°, Nadeln aus Bzl., ab. Aus den beschriebene entstehen noch andere, deren Reindarstellung noch nicht geglückt i

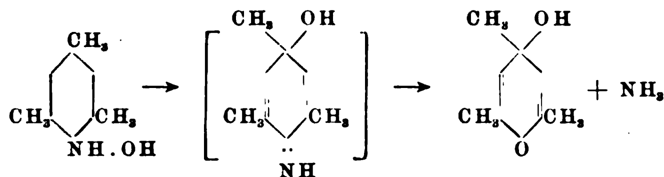
Eug. Bamberger und F. Brady. Über 2, 4-Dimethy hydroxylamin und über 2,4-Dimethylchinol[1]). — Zur Darst. des *methylphenylhydroxylamins*, $(CH_3)_2.C_6H_3.NH.OH$, erwärmt n Lsg. von 10 g as-m-Nitroxylol in 25 ccm A. mit 10 ccm $^2/_1$ n-NH auf 65 bis 70° und fügt dann ohne Wärmezufuhr unter S portionsweise 16 g Zinkstaub hinzu, so daß die Temperatur au 70° bleibt. Darauf wird noch 2 Min. geschüttelt, dann schnell ab und filtriert. Das Filtrat scheidet beim Eingießen in A. 3,5 *Xylylhydroxylamin* ab. Als Nebenprodd. entstehen as-m-Xyli *Azoxyxylol*, $C_{16}H_{18}N_2O$. — Letzteres bildet sich auch beim Lu leiten durch eine wäss. Suspension des Xylylhydroxylamins neb und as-Xylidin; Nadeln, Smp. 76 bis 76,5°; ll. in Ä., Bzl.; l. i bildet sich ferner beim Vermischen einer alkoh. Lsg. des Hydrox mit 2,4-Dimethylnitrosobenzol. Bei der Einw. von heißer verd auf Xylylhydroxylamin entstehen p-Xylohydrochinon, as-m- wenig Azoxyxylol und Spuren von 2,4-Dimethylchinol und Amido Mit kalter, verd. H_2SO_4 entstehen Dimethylchinol, Amidoxylen chinon, Azoxyxylol und as-m-Xylidin. Ebenso wirkt eine Aluminiumsulfat. — Zur Darst. des *Dimethylchinols* (s. neben Formel) trägt man 35 g Xylylhydroxylamin in 15° abgekühlte Mischung von 17,5 g H_2SO_4 in 3 ein und läßt 8 bis 10 Tage bei 20 bis 24° stehe Luft wird durch CO_2 verdrängt.) Darauf wird mit 4 g H_2SO_4 und 4 g W. angesäuert und aus d trat mit Ä. das Dimethylchinol in Form seines $C_8H_{12}O_3$, Prismen, Smp. 53 bis 54°, extrahiert, das verliert über H_2SO_4 oder beim Umkristallisieren aus Ligroin schm. dann bei 73 bis 73,5°; ll. in heißem W. und Ligroin, A.,

CH_3 OH
CH_3
O

[1]) Ber. 33, 3642—3658.

in kaltem W. und Ligroin; lagert sich durch Säuren oder Alkalien und bei Belichtung in p-Xylohydrochinon um; wird leicht zu 2,4-Xylenol red. — *Benzoyl-2,4-dimethylchinol*, $C_{15}H_{14}O_3$, Prismen, Smp. 72,5 bis 73,5° (aus Ligroin). — Aus Dimethylchinol und p-Nitrophenylhydrazin bei Ggw. von HCl entsteht das *Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-p-nitrophenylhydrazins*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$, Smp. 126,5 bis 127° (aus A.). — *Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-semicarbazons*, $C_9H_{11}N_3O$, Smp. 134 bis 135°. *Stlm.*

Eug. Bamberger und Adolf Rising. Über Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen [1]). — Mesitylhydroxylamin erfährt durch verschiedenartige Reagenzien und durch Selbstzers. eine korrelative Oxydation und Reduktion zu Nitrosomesitylen einerseits und Mesidin andererseits; in geringer Menge tritt Zerfall in W. und Azomesitylen ein. Da Nitrosomesitylen nicht mit unverändertem Hydroxylamin reagiert, wird es als solches isoliert. Verd. H_2SO_4 und auch dest. W. wirken auf Mesitylhydroxylamin außer in dem oben beschriebenen Sinne ein unter Bildung von Mesitylchinol und NH_3:



Zur Darst. des *Mesitylhydroxylamins*, $C_9H_{13}ON$, wurde eine Lsg. von 10 g Nitrosomesitylen in 50 ccm A. und 10 ccm W. mit 1 g NH_4Cl versetzt, zum Sieden erhitzt, 15 g Zinkstaub portionsweise unter starkem Schütteln zugefügt und darauf schnell abgekühlt und abfiltriert. Beim Einrühren des Filtrats in 200 ccm Eiswasser scheidet sich das Hydroxylamin kristallinisch aus; seideglänzende Nadeln, Smp. 116°; ll. in den organischen Solventien, unl. in Ligroin und kaltem W., färbt sich an der Luft rot und zers. sich unter Bildung von Nitrosomesitylen, Azomesitylen und Mesidin. Die gleichen Prodd. entstehen beim Erwärmen mit Bzl. Mit W. entsteht außerdem Mesitylchinol; mit luftfreier NaOH-Lauge bilden sich Nitro- und Nitrosomethylen und Mesidin; mit H_2SO_4 bilden sich in der Kälte Nitrosomesitylen, Mesidin und Mesitylchinol, in der Wärme außerdem Cumohydrochinon. — *Phenylmesityloxyharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2O_2$, scheidet sich beim Erhitzen von Phenylisocyanat in einer Bzl.-Lsg von Mesitylhydroxylamin aus; Nadeln, Smp. 116° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton. — *Mesityläther des Isobenzaldoxims*, $C_{16}H_{17}NO$, aus Mesitylhydroxylamin und Benzaldehyd in A.; Nadeln, Smp. 101,5 bis 102°; ll. in den organischen Solventien, außer P.Ä. — *Mesityläther des p-Nitroisobenzaldoxims*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, Nadeln, Smp. 156,5 bis 157°, ll. in A. und Bzl., wl. in P.Ä. — *Mesityläther des m-Nitroisobenzaldoxims*, Nadeln, Smp. 140,5 bis 141°. — *Mesityläther des Anisaldoxims*, $C_{17}H_{19}NO_2$, Nadeln, Smp. 152 bis 152,5°. — *Nitrosomesitylen*, $C_9H_{11}NO$, entsteht bei der Oxydation einer alkoh. Lsg. von Mesitylenhydroxylamin mit $FeCl_3$ oder noch besser durch Oxydation von Mesitylen mit Caroscher Säure; Blättchen, Smp. 122°; ll. in A., Bzl., Aceton. Kryoskopische

---

[1]) Ber. 33, 3623—3636.

Mol.-Bestimmungen in Bzl.-Lsg. weisen auf die Ggw. von Mo komplexen hin; in Übereinstimmung damit sind die Lsgg. bei ge licher Temperatur farblos, bei höherer Temperatur grün; ebens Schmelzfluß. Beim Kochen mit W. zers. sich Nitrosomesitylen Bildung von Nitrosomesitylen, Mesidin und Trimethylchinol. S

A. Rohde. Über die elektrische Reduktion einiger Nitrokör — Vf. hat auf Mononitroprodd., die sich in heißer alkoh.-wäss.-a scher Lsg. befanden, den an einer Nickeldrahtnetzelektrode auft den H einwirken lassen. *m-Nitrodimethylanilin* liefert hierbei, je der Einwirkungsdauer *Tetramethyl-m-diamidoazobenzol*, $C_{16}H_{20}N_4$ rote, blätterige, bei 118° schm. Kristalle) oder *Tetramethyl-m-dia hydrazobenzol* (Smp. 99 bis 100°). *Dimethyl-m-nitro-o-toluidin* en als dickes, gelbes Öl, wenn man bei 5° auf Dimethyl-o-toluidin (1,36) in Ggw. konz. H_2SO_4 einwirken läßt. Dieses Öl liefert b Reduktion erst *Tetramethyl-m-diamido-p-azotoluol*, $C_{18}H_{24}N_4$ (rote B Smp. 99°), dann *Tetramethyl-m-diamido-p-hydrazotoluol*, $C_{18}H_{26}N_4$ farblose, warzige Kristalle, Smp. 127°). Oxydation des letztgenannten führt zu einem Isomeren des Azoprod. $C_{18}H_{24}N_4$, das gelbrote, na Kristalle vom Smp. 119° bildet. Eine Umlagerung des Hydrazok zu einem Benzidinderivat gelang nicht. *m-Nitromethylanilin* (Smp gab bei der Reduktion *Dimethyl-m-diamidoazobenzol*, $C_{14}H_{16}N_4$, rote Warzen (aus P.Ä. + Bzl.), Smp. 108°. Die entsprechende azoverb. wurde nicht isoliert. Bei der Reduktion von *p-Nitrodim anilin* konnte Vf. nicht, wie Löb angibt, zu einem Azokörper ko sondern in der Wärme entstand unter Abspaltung von Dimethy p-Amidophenol. Erst bildet sich ein Phenylhydroxylaminderivat, d ein Chinondiimidkörper. In der Hitze geht letzterer unter Absp von $(CH_3)_2NH$ und durch Reduktion in p-Amidophenol über, wä in der Kälte der Chinondiimidkörper zu *p-Amidodimethylanilin* red. Sorgt man bei der Reduktion von *Benzoyl-p-nitrodiphenylamin* fü möglichst wenig alkalische Rk.-Fl., indem man entweder währe Elektrolyse mit Essigsäure neutralisiert oder Ammoniumacetat i Kathodenfl. und $(NH_4)_2CO_3$ im Anodenraum verwendet, so erhält *p-Azoxybenzoyldiphenylamin*, $C_{38}H_{28}O_3N_4$ (kleine, gelbe, bei 178° Blättchen). Wendet man bei der Elektrolyse möglichst viel ko und eine möglichst hohe Temperatur an, so daß der Azoxykörper bleiben kann, so resultiert *Benzoyl-p-azodiphenylamin*, $C_{38}H_{28}O_2N_4$ (bei 172° schm. Blättchen). Bei der Verseifung erhält man gelb 183° schm. Nadeln, die wahrscheinlich den Azokörper darstellen. man *p-Nitrodiphenylamin* mit Natriumacetatzusatz, so entsteht Azoprod., sondern nur *p-Amidodiphenylamin* (Smp. 60°). Diese Me eignet sich zur präparativen Darst. des letztgenannten Prod. Reduktion von *o-* bzw. *p-Nitranilin* führte zu *o-* bzw. *p-Phenylendi* die beide in guter Ausbeute entstehen. Bei m-Nitranilin entste kanntlich eine Azoverb. Als *α-Nitro-β-naphtyläthyläther* in der üb Weise red. wurde, entstand *α-Amido-β-naphtyläthyläther*, dessen hydrat $C_{12}H_{14}ONCl$ fast farblose, rasch sich färbende Blättchen Die Elektrolyse in Ggw. von Ammoniumacetat führte zu *α-Azo*

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 328—332, 338—341.

naphtyläthyläther, $C_{24}H_{22}O_3N_2$ (gelbe, bei 205° schm. Blättchen), der, mit Sn und HCl red., das vorgenannte Chlorhydrat lieferte. *Tr.*

O. Hauser und L. Vanino. Über Doppelsalze des Wismutchlorids mit einigen organischen Basen [1]). — *Wismutanilinchlorid*, $BiCl_3$, $3\,C_6H_5.NH_2.HCl$, wird erhalten durch Auflösen von Wismutoxyd und $C_6H_5.NH_2.HCl$ in alkoh. HCl; Abdampfen und Kristallisation aus A.; farblose, sich leicht dunkel färbende Nadeln. — *Wismuttoluidinchlorid*, $BiCl_3$, $3\,C_7H_7.NH_2.HCl$. Das Doppelsalz des p-Toluidins bildet farblose, beim Liegen sich rötlich färbende Kristalle, etwas hygroskopisch; ll. in A. Das Doppelsalz des o-Toluidins ist dem Isomeren sehr ähnlich. Mit α- und β-Naphtylamin konnten keine Doppelsalze erhalten werden. *Wismutpyridinchlorid*, $BiCl_3$, $2\,C_5H_5N.HCl$, weißes Kristallpulver; wl. in A. und alkoh. HCl, unl. in kaltem W. und HCl; schm. unzersetzt; sublimiert unter geringer Zers. — *Wismutchinolinchlorid*, $BiCl_3$, $2\,C_9H_7N.HCl$; dem Doppelsalz des Pyridins sehr ähnlich, nur im allgemeinen etwas leichter l. *Stlm.*

D. Tombeck. Untersuchungen über die Verbindungen von Metallsalzen mit einigen aromatischen Aminen [2]). — Vf. hat die Versuche angestellt, um die Verbb. aromatischer Amine mit Metallsalzen zu studieren und etwaige Analogien dieser Basen mit dem NH_3 aufzufinden. Tatsächlich verhalten sich diese Basen Metallsalzen gegenüber wie NH_3, indem sie Verbb. bilden, die sich beim Erhitzen zers. und ähnliche Zus. wie die NH_3-Verbb. haben. Vf. teilt seine Untersuchungen in drei Kapitel, deren erstes: „Verbb. des Anilins und seiner höheren Homologen mit Metallsalzen", den Gegenstand vorliegender Arbeit bildet. A. *Haloidsalze + Anilin.* In dieser seit lange bekannten Gruppe sind als neu zu erwähnen: *Anilinmagnesiumchlorid*, $MgCl_2(C_6H_7N)_2 + 6\,H_2O$, zerfließliche Nadeln, schm. im Kristallwasser und spalten beim Erhitzen Anilin ab. *Anilincalciumchlorid*, $CaCl_2(C_6H_7N)_2$, farblose, hygroskopische Tafeln; beim Kochen mit W. tritt Zers. ein. *Anilincalciumbromid*, $CaBr_2(C_6H_7N)_2$, zerfließliche Kristalle, die sich beim Kochen mit W. zers. *Anilincalciumjodid*, $CaJ_2(C_6H_7N)_2$, zerfließliche Kristalle, die sich beim Kochen mit W. zers. — B. *Sauerstoffhaltige Salze + Anilin.* Als neue Salze sind anzuführen: *Anilinsilbernitrat*, $AgNO_3(C_6H_7N)_2$, Prismen, die sich in kaltem W. lösen, aber beim anhaltenden Kochen sich zers. unter Abscheidung von Ag. *Anilinsilbersulfat*, $Ag_2SO_4(C_6H_7N)_2$, gelbliche, feine Nadeln; beim Kochen mit A. wird Anilin abgespalten. *Anilinsilberacetat*, leicht zersetzliche Substanz. — C. *Halogensalze + Toluidine.* Verbb. mit o-Toluidin: *o-Toluidinzinkbromid*, $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$, feine Nadeln, die sich beim Kochen mit W. zers. *o-Toluidincadmiumchlorid*, $CdCl_2(C_7H_9N)_2$, Nadeln; zers. sich beim Kochen mit W. *o-Toluidinmagnesiumchlorid*, $MgCl_2(C_7H_9N)_2$, zarte, weiße Nadeln, in heißem W. ohne Zers. l. *Verbb. des p-Toluidins: p-Toluidinzinkbromid*, $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$, zarte, kurze Nadeln. *p-Toluidincadmiumchlorid*, $CdCl_2(C_7H_9N)_2$, mikroskopische Nadeln. *p-Toluidincadmiumbromid*, $CdBr_2(C_7H_9N)_2$, hellgelbe Nadeln. *p-Toluidinmagnesiumchlorid*, $MgCl_2(C_7H_9N)_2$, harte, trockene Kristalle, die sich am Lichte gelb färben. — D. *Sauerstoffhaltige Salze + Toluidine: o-Toluidincadmiumsulfat*, $CdSO_4(C_7H_9N)_2$, mikroskopische

[1]) Ber. 33, 2271—2272. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 21, 383—419.

Nadeln. *o-Toluidinsilbersulfat*, $Ag_2SO_4(C_7H_9N)_2$, nicht so z
wie die Anilinverb. *o-Toluidinsilbernitrat*, $AgNO_3(C_7H_9N)_2$,
feine Nadeln. *p-Toluidincadmiumsulfat*, $CdSO_4(C_7H_9N)_2$, fein
p-Toluidinmagnesiumsulfat, $MgSO_4(C_7H_9N)_2$, farblose Nadeln. *p-*
silbernitrat; $AgNO_3(C_7H_9N)_2$. *p-Toluidinzinkacetat*, $(C_2H_3O_2)_2Zn$
zarte Kristalle. — E. *Halogensalze + Xylidine: m-Xylidinzi*
$ZnBr_2(C_8H_{11}N)_2$, sehr zarte, glänzende Nadeln. *m-Xylidin*
$ZnJ_2(C_8H_{11}N)_2$, Kristallpulver. *m-Xylidincadmiumchlorid*, $CdCl_2($
farblose, beständige Kristalle. *m-Xylidincadmiumbromid*, $CdBr_2($
leichte Nadeln, unzersetzlich in heißem W. *m-Xylidincadm*
$CdJ_2(C_8H_{11}N)_2$, zers. sich beim Erhitzen. — F. *Sauerstoffhal*
+ Xylidin: m-Xylidincadmiumsulfat, $CdSO_4(C_8H_{11}N)_2$. *m*
cadmiumnitrat, $(NO_3)_2Cd(C_8H_{11}N)_2$, hellgelbe, durch W. zer
m-Xylidinzinknitrat, $(NO_3)_2Zn(C_8H_{11}N)_2$, harte Kristalle, die
nicht zers. werden. *m-Xylidinsilbersulfat*, $Ag_2SO_4(C_8H_{11}N)_2$
Nadeln, die sich an der Luft bräunen. *m-Xylidinsilbernitrat*
$(C_8H_{11}N)_2$, wird durch heißes W. zers. — G. *Haloidsalze + su*
Basen. Auch die Basen, welche am N substituiert sind, g
Metallsalzen Verbb. *Monoäthylanilincadmiumchlorid*, $CdCl_2($
schwach bräunlich gefärbte Kristalle, die sich durch W. zers. *M*
anilincadmiumbromid, $CdBr_2(C_8H_{11}N)_2$, in W. l. unter Zers. *M*
anilincadmiumjodid, $CdJ_2(C_8H_{11}N)_2$, glänzende Tafeln. — H. S
haltige Salze + substituierte Basen: Monoäthylanilinsilbernitra
$(C_8H_{11}N)_2$, rechtwinklige, gelbliche Tafeln.

D. Tombeck. Studien über einige Verbindungen, welche s
mit Aminen und Pyridinbasen entstehen [1]). — Die Abhandlu
Fortsetzung einer früheren Arbeit [2]), in der Verbb. von An
Haloid- und Sauerstoffsalzen beschrieben wurden. Auch die
Basen bilden mit anorganischen Salzen Doppelverbb., indem 2
Basensalze mit 1 Mol. des anorganischen Salzes in Rk. tre
Darst. dieser Verbb. geschieht allgemein so, daß 2 Moll. Base
konz. wäss. Lsg. von 1 Mol. des anorganischen Salzes gesetz
Es entsteht ein Niederschlag, der bei tropfenweisem Zusatz
treffenden Säure unter starker Wärmeentbindung in Lsg. geht
Eindampfen dieser Lsg. wird das Doppelsalz gewonnen. *A*
wurden erhalten: $ZnCl_2(C_6N_7N.HCl)_2$, farblose, prismatische
$ZnBr_2(C_6H_7N.HBr)_2$, prismatische Tafeln; beim Erhitzen w
Zers. Anilin frei. $ZnJ_2(C_6H_7NHJ)_2$, flache, rechtwinklige Ta
zersetzlich. $CdCl_2(C_6H_7NHCl)_2$, farblose, sich leicht bräunende
$CdBr_2(C_6H_7NHBr)_2$, farblose, sich leicht bräunende Kristal
$(C_6H_7N.HJ)_2$, schwach braune, durchsichtige, leicht zersetzliche
Aus p-Toluidin: $ZnBr_2(C_7H_9NHBr)_2$, farblose, voluminöse
$CdJ_2(C_7H_9NHBr)_2$, braun gefärbte, durchsichtige Kristalle. *Au*
$ZnCl_2(C_8H_{11}NHCl)_2$, prismatische, gelbe Nadeln. $ZnBr_2(C_8H_1$
gelbe, durchsichtige Tafeln. $ZnJ_2(C_8H_{11}NHJ)_2$, gelbe, undur
Tafeln. $CdCl_2(C_8H_{11}NHCl)_2$, violette, oktaëdrische Kristalle
$(C_8H_{11}NHBr)_2$, große Prismen. $CdJ_2(C_8H_{11}NHJ)_2$, gelbe,

[1]) Ann. chim. phys. [7] 21, 433—469. — [2]) Daselbst, S. 383;
stehendes Referat.

Blättchen. *Mit Pyridin* wurde das Doppelsalz $ZnCl_2(C_5H_5N.HCl)_2$ in farblosen, oktaëdrischen Kristallen erhalten. — *Einw. von Basen der Pyridinreihe auf anorganische Salze: α-Picolin ergab folgende Doppelverbb.:* $ZnBr_2(C_6H_7N)_2$, weiße Kristalle, aus denen sich bei 100° α-Picolin abspaltet. $ZnJ_2(C_6H_7N)_2$, weiße Kristalle; beim Kochen mit W. tritt Zers. ein. $CdCl_2(C_6H_7N)_2$, mikroskopische Kristalle; zers. sich beim Erhitzen. $CdBr_2(C_6H_7N)_2$, weiße Nadeln. $CdJ_2(C_6H_7N)_2$, farblose Kristalle; leicht zersetzlich. $AgCl(C_6H_7N)_2$, weiße Nadeln, die sich beim Erhitzen zers. $(AgBr)_2(C_6H_7N)_3$, gelbe Nadeln; zers. sich am Licht und beim Erhitzen. $(AgJ)_2(C_6H_7N)_3$, weiße Nadeln, die sich an der Luft und am Licht zers.; addieren bei Einw. von überschüssigem Picolin noch $^1/_2$ Mol. Picolin unter Bildung von $AgJ(C_6H_7N)_2$, Nadeln. $AgCN(C_6H_7N)_2$, durch heißes W. zersetzlich. Aus *α-Lutidin:* $ZnCl_2(C_7H_9N)_2$, zers. sich beim Lösen in W. $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$, mikroskopische Kristalle, die sich beim Erhitzen mit W. zers. $ZnJ_2(C_7H_9N)_2$, weiße Kristalle, in heißem W. beständig. $CdCl_2(C_7H_9N)_2$, glänzende Nadeln; zers. sich beim Erhitzen. $CdBr_2(C_7H_9N)_2$, weiße Nadeln. $CdJ_2(C_7H_9N)_2$, durchsichtige Kristalle, die beim Erhitzen zu einer gelben Fl. schm. $AgBr(C_7H_9N)_5$, farblose Nadeln, durch W. und A. zersetzlich. $AgJ(C_7H_9N)_5$, weiße Nadeln, durch W. zersetzlich. $AgCN(C_7H_9N)_3$. *Aus Collidin:* $AgJ(C_8H_{11}N)_3$, gelbe, mikroskopische Nadeln, die an der Luft Collidin verlieren und beim Kochen mit überschüssigem Collidin in $AgJ(C_8H_{11}N)_5$ übergehen; weiße Nadeln, zers. sich durch W. und A. — Zum Schluß sind graphische Darstellungen gegeben über die Dissoziation einiger der oben angeführten Verbb. beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. *Bsch.*

E. Hoff. Über direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen[1]). — Wenn auf Arylamine Stickstoffpentoxyd einwirkt, so entstehen nicht allein Nitramine (Diazosäuren), sondern, wie Vf. gefunden hat, auch das Nitrat der entsprechenden Base, das entsprechende Diazoniumsalz, Diazoamidoverbb. und kernnitrierte Isomere der Diazosäuren. Die Bildung letzterer findet jedoch nicht statt bei Einw. von N_2O_5 auf Nitraniline, vielleicht deshalb, weil nach Bambergers Erfahrungen sich nitrierte Diazosäuren weit schwerer unter Wanderung der NO_2-Gruppe umlagern als die nicht nitrierten Stammsubstanzen. — Vereinigt man die stark gekühlten Lsgg. von 6 g N_2O_5 in der 6- bis 8 fachen Menge CCl_4 mit 50 g p-Toluidin in 200 g absolutem Ä., so tritt heftige Rk. ein, und es scheidet sich ein Gemisch der Nitrate des Toluidins und Diazotoluols ab, aus dessen wäss. Lsg. Natriumacetat *p-Diazoamidotoluol* in gelben Nadeln ausfällt, Smp. (aus P. Ä.) 116°. Die äth. Lsg. enthält neben p-Toluidin *m-Nitro-p-toluidin* vom Smp. 115 bis 116° und *p-Diazotoluolsäure*, $C_6H_4.CH_3{}^1(NHNO_2)^4$, perlmutterglänzende Blättchen oder netzartig verzweigte Nadeln aus P. Ä. vom Smp. 52 bis 53°. Die p-Diazotoluolsäure lagert sich beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. in *m-Nitro-p-toluidin* um. *Ag-Salz*, $C_7H_7N_2O_2Ag$, gelblich-weiße Masse. *Ba-Salz*, $(C_7H_7N_2O_2)_2Ba$, weiße Nadeln. *o-Toluidin* geht bei gleicher Behandlung in *o-Diazoamidotoluol*, Smp. 51°, *m-Nitro-o-toluidin*, gelbe Nadeln aus Ligroin, Smp. 127,5 bis 128°, und *o-Diazotoluolsäure*, $C_6H_4.CH_3{}^1(NHNO_2)^2$, farbloses Öl,

[1]) Ann. Chem. 311, 91—98.

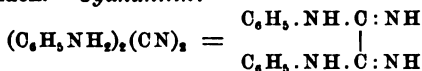
über. *Ag-Salz* der Säure $C_7H_7N_2O_2Ag$, kleine Nadeln aus verd. analoger Weise entstehen aus *Pseudocumidin Diazoamidopseu* $(CH_3)_3^{3,4,6}.C_6H_2N_2^1.NH'.C_6H_2(CH_3)_3^{3,4,6}$, hellgelbe Würfel au Smp. 130°. *m-Nitrocumidin*, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,2,4}NO_2^3.NH_2^5$, g Tafeln, Smp. 137°, flüchtig mit Wasserdampf, und *Diazopseu säure*, $C_6H_2.(CH_3)_3^{1,2,4}(NH.NO_2)^5$, atlasglänzende Nadeln a Smp. 86,5 bis 87°. *Ag-Salz*, $C_9H_{11}N_2O_2Ag$, Kristalle aus W. $(C_9H_{11}N_2O_2)_2Ba$, Nadeln aus W. Wirkt N_2O_5 auf *p-Nitranil* unter den angegebenen Bedingungen ein, so enthält die Ä.-Lsg. *nitrodiazoamidobenzol*, $NO_2^4.C_6H_4.N_2^1.NH'.C_6H_4.NO_2^4$, gelbe aus Bzl., Smp. 232 bis 233°, und *p-Nitrodiazobenzolsäure*, C_6 $(NH.NO_2)^4$, vom Smp. 110 bis 111°, die durch Essigschwefelsäu allmählich in *Dinitranilin*, $C_6H_3NH_2^1(NO_2)_2^{2,4}$ vom Smp. 175 Umlagerung übergeht.

E. Hoff. Anhydrisierung salpetersaurer Aminbasen zu Nit (Diazosäuren [1]). — Wie Bamberger beobachtet hat, lassen Nitrate von Aminen mittels Essigsäureanhydrid in Diazosäure amine) überführen. Obgleich diese Rk. ziemlich allgemeine G hat, tritt sie beim α- und β-Naphtylaminnitrat *nicht* ein, vielmehr hier nur die betreffenden Acetylverbb. gebildet. Die Ausbeute a säuren, die mit den durch Oxydation der entsprechenden Diazot Isodiazotate entstehenden Säuren identisch sind, ist bei dieser um so größer, je geringer deren Isomerisationstendenz ist. Ne Diazosäuren entstehen in kleinerer Menge die acetylierten Base nitrierte Amine (jedoch nicht bei o- und p-nitrierten Basen) bz Acetylverbb., ferner Diazoniumsalze und durch Zers. der letz einigen Fällen auch Phenole. Abweichend verhält sich p-Chl nitrat, welches nicht p-Chlordiazobenzolsäure, sondern deren Nitr bildet. Versetzt man fein gepulvertes, trockenes Anilinnitrat be Eiskühlung allmählich mit der dreifach berechneten Menge Es anhydrid, so geht das Salz langsam unter Braunfärbung in Lsg tritt etwas salpetrige Säure auf. Die wenig Diazoniumsalz enthal wird unter Kühlung in ziemlich konz. NaOH gebracht, eine halb unter Umschütteln mit dieser in Berührung gelassen, zum Schlu Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten filtr alkalische Fl. enthält die Diazosäuren. Durch Ausschütteln mi fernt man die freien Aminbasen. Auf diese Weise wurden erhal *Anilinnitrat: o-* und *p-Nitranilin* und geringe Mengen *Diazober* neben wenig unverändertem Anilin. Aus *p-Toluidinnitrat: p-A m-Nitro-p-toluidin* und geringe Mengen *p-Diazotoluolsäure*, bis 53°. Aus *o-Toluidinnitrat: o-Acettoluid*, Smp. 107°; *m- toluidin*, geringe Mengen *m-Nitro-o-kresol*, $C_6H_3CH_3^1OH^2NO_2^3$, bis 70°, und sehr geringe Mengen *o-Diazotoluolsäure.* Aus *p anilinnitrat: p-Bromacetanilid*, *p-Brom-o-nitranilin*, $C_6H_3.NH_2^1$ Smp. 111 bis 111,5°, und *p-Bromdiazobenzolsäure*, $C_6H_4.Br^1(N$ farblose Nadeln aus Ligroin, Smp. 102°. Aus *p-Nitroanil* neben unverändertem p-Nitranilin in guter Ausbeute *p-Nitrodia säure*, $C_6H_4NO_2^1(NHNO_2)^4$, Smp. 110 bis 111°. Letztere wi

[1]) Ann. Chem. **311**, 99—116.

Essigschwefelsäure in Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}NH_2^1$, umgelagert. Aus *o-Nitranilinnitrat:* neben unverändertem o-Nitranilin bzw. dessen Acetylverb. *o-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4 . NO_2^1(NHNO_2)^2$, gelbe, süßliche Nadeln, Smp. 65,5°; wird durch äth. HCl in Dinitranilin, $NO_2^{2,6}NH_2^1$, Smp. 138°, übergeführt. Aus *m-Nitranilinnitrat:* viel unverändertes m-Nitranilin bzw. dessen Acetylverb. *m-o-Dinitrophenol*, $OH^1NO_2^{2,3}$, gelbe Nadeln aus P.Ä., Smp. 143 bis 144°, und wenig *m-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4NO_2^1(NHNO_2)^3$, Smp. 92°; die Säure bildet beim Kochen mit Eisessig einen Körper vom Smp. 154°, wahrscheinlich Dinitranilin, $NH_2^1NO_2^{3,4}$. Aus *m-Nitro-o-toluidinnitrat:* geringe Mengen *m-Nitro-o-kresol*, etwas unverändertes Nitrotoluidin und in guter Ausbeute *m-Nitro-o-diazotoluolsäure*, $C_6H_3CH_3^1NO_2^5(NHNO_2)^2$, Smp. 103°. Bei längerem Stehen der Säure in Essigschwefelsäure wird m-m-Dinitro-o-toluidin, $CH_3^1NH_2^2NO_2^{3,5}$, vom Smp. 209 bis 210° gebildet. Aus *m-Nitro-p-toluidinnitrat:* wenig unverändertes Nitrotoluidin bzw. Nitracettoluid und *m-Nitro-p-kresol*, sowie in guter Ausbeute *m-Nitro-p-diazotoluolsäure*, $C_6H_3 . CH_3^1NO_2^3(NHNO_2)^4$, Smp. 79 bis 80°; geht durch äth. HCl in Dinitrotoluidin, $CH_3^1NO_2^{3,5}NH_2^4$, Smp. 167 bis 167,5°, über. Aus *p-Chloranilinnitrat:* p-Chlor-o-nitranilin, Smp. 115°, bzw. p-Chloracetanilid, und statt der zu erwartenden p-Chlordiazobenzolsäure deren Nitroderivat, die *p-Chlor-o-nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_3Cl^1NO_2^3(NHNO_2)^4$, Smp. 107 bis 108°, aus der durch Essigschwefelsäure bei 0° p-Chlor-o-o-dinitranilin, $Cl^1NO_2^{3,5}NH_2^4$, Smp. 144 bis 145°, entsteht. *Bsch.*

W. Meves. Über die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine [1]). — Die untersuchten Amine wurden fast durchgängig in alkoh. Lsg. der Einw. eines Cyangasstromes ausgesetzt. Das Cyan wurde nach Hofmann und Senf aus $Hg(CN)_2$ entwickelt und in W. gewaschen, um die Verunreinigungen der Aminlsgg. durch Polymerisationsprodd. des Cyans zu vermeiden. *Cyananilin*:



gibt, in Pyridin gelöst und mit Acetylchlorid versetzt, eine violette Lsg., die mit W. eine violette Fällung eines salzsauren Salzes gibt. Beim Behandeln mit NH_3 oder NaOH und Aufnahme der Base in Ä. erhält man nach dem Abdunsten desselben das freie *Acetylderivat des Cyananilins*, $C_{30}H_{30}N_8O (2 C_{14}H_{14}N_4 + CH_3 . CO . Cl = C_{30}H_{30}N_8O + HCl)$, violette Kristalle aus starkem A., Smp. 205 bis 207°. *Benzoylderivat des Cyananilins*, $C_{21}H_{16}N_4$, durch Benzoylchlorid in Pyridinlsg. erhalten. Feine, rote Nadeln mit grünlichem Schimmer aus starkem A., Smp. 192 bis 193°. Cyananilin reagiert mit o-Ameisensäureester nicht, enthält also jedenfalls keine freie Amidogruppe. Cyananilin entsteht in geringer Menge bei der Einw. von HgO und Rubeanwasserstoff in sd. alkoh. Lsg. *Cyantriphenylguanidin* entsteht als Nebenprod. bei der Bildung von Cyananilin in um so geringerer Menge, je größer der Überschuß an freiem Cyan war. Cyan-o-toluidin und Cyan-p-toluidin geben mit Acylchloriden analoge, aber noch zersetzlichere Prodd. als das Cyananilin. *Acetylcyan-o-toluidinchlorhydrat*, $C_{34}H_{38}N_8O . 2 HCl$, dunkler Niederschlag,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 449—476.

aus der äth. Lsg. der Base durch HCl fällbar. *Cyan-p-*
$C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_4(OCH_3).NH.C(NH)-]_2$, farblose, silber
Blättchen aus A., Smp. 207 bis 209°. *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{18}O_2$
feine, weiße Nadeln aus W. *Cyantri-p-anisylguanidin*, $C_{24}H_{23}O_3$
gelbe Nadeln aus A., Smp. 154° unter Zers. *Cyan-o-anisidin*, C_{16}
längliche Prismen aus A., Smp. 205 bis 207°. *Chlorhydrat*, C_{16}
.2HCl, feine Nadeln aus W. *Cyantri-o-anisylguanidin*, C_{24}
Smp. 152°; liefert rote, wl. Salze. *Cyan-p-phenetidin*, C_{18}
$= [C_6H_4(OC_2H_5).NH.C(:NH)-]_2$, Smp. 208 bis 210°; li
salpetriger Säure *Oxalylphenetidid*. *Cyantri-p-äthoxyphenyl*
$C_{27}H_{29}O_3N_5$, gelbe Kristalle, Smp. 139 bis 141°. *Acetat*, C_{27}
$.C_2H_4O_2$, Smp. 195 bis 200°. *α-Naphtylamin* gibt mit Cyan k
baren Prodd. *β-Naphtylamin* gibt in starker Essigsäure mit C
Cyan-β-naphtylamin, sondern das rote Acetat des Guanidi
das mit NH_3 zerlegt wurde. *Cyantri-β-naphtylguanidin*, $C_{33}H_{23}$
Substanz, Smp. 225 bis 226°. *Cyanbenzidin*, $C_{26}H_{24}N_6 =$ [N
$.C_6H_4.NH.C(:NH)-]_2$. *Cyan-p-phenylendiamin*, $[C_6H_4(NH_2)$
dunkelrote, amorphe Masse aus A. Cyan reagiert nur mit
Aminen; ist die o-Stellung besetzt, so tritt Verzögerung de
Einfache Monamine geben neben dem Anlagerungsprod. a
Guanidinderivate.

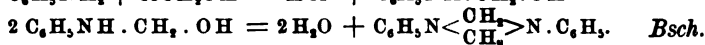
G. Grassi und F. Schiavo-Leni. Einwirkung von M
chlorhydrin auf die aromatischen Amine [1]). — Bei Einw. von
chlorhydrin auf *Anilin* entsteht nicht, wie zu erwarten wa
methylenanilin, $C_6H_5NHCH_2.OH$, sondern unter Austritt von
Base $C_6H_5N:CH_2$ anscheinend in *tetramerer Form*, $C_{28}H_{28}N_4$ [3]). *o*
gibt den *Körper* $(CH_3.C_7H_6N)_4$. Die *Pt-Salze* dieser *Basen*,
$.H_2PtCl_6$ und $C_{32}H_{36}N_4.H_2PtCl_6$, verlieren in ähnlicher Weis
Pt-Salze heterocyklischer Basen beim Behandeln mit sd. W.
beim Erhitzen auf 110° 2 Moll. HCl. Zur Darst. der Basen
man beispielsweise 16 g Anilin, in 100 ccm kaltem Bzl. gelöst,
Lsg. von 10 g Methylenchlorhydrin in 100 ccm Bzl. in der K
Filtrat scheidet sich salzsaures Anilin aus, welches abfiltriert w
der filtrierten Lsg. erhält man die Base in Form des HCl-Sal
Reinigung wird dieselbe in das *Pt-Salz*, $C_{28}H_{28}N_4.H_2PtCl_6$, übe
Dieses Pt-Salz geht beim Erhitzen in einer bei 110° siedende
Lsg. in das Salz $C_{28}H_{28}N_4PtCl_4$ und beim Erhitzen mit W. in
$C_{28}H_{26}N_4.PtCl_2$ über. Ersteres ist von hellgrüner, letzteres vo
grüner Farbe. Ganz analog wie mit Anilin bildet Methylench
mit o-Toluidin die *Base* $C_{32}H_{36}N_4$, deren *Pt-Salz*, $C_{32}H_{36}N_4$.
ein amorphes, gelbes Pulver, bei 110° 2 Moll. HCl unter Bil
Salzes $C_{32}H_{36}N_4.PtCl_4$ (hellgrün) und bei Behandlung mit sd. V
HCl unter Bildung des *Salzes* $C_{32}H_{34}N_4.PtCl_2$ (dunkelgrün)
Die Vff. weisen darauf hin, daß man den eben beschriebenen B
die Formeln $C_{14}H_{14}N_2$ bzw. $C_{16}H_{18}N_2$ zuschreiben könnte. M
alsdann anzunehmen, daß bei der Einw. des Methylenchlorhy
Anilin in erster Phase Oxymethylanilin entsteht, das sich unte

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 112—122. — [2]) Vgl. Ber. 22, 2092
Chem. [2] 44, 17. — [3]) Vgl. Bischoff, Ber. 31, 3250; vgl. JB. f. 18

von H_2O zu dem Körper $C_{14}H_{14}N_2$ verdichtet, der das bisher unbekannte Zwischenglied zwischen dem Methylenanilin, $C_6H_5N:CH_2$, und dem von Bischoff (l. c.) beschriebenen Trimethylentrianilin, $C_{21}H_{21}N_3$, bilden würde, entsprechend den Gleichungen:



$$C_6H_5NH_2 + ClCH_2OH = HCl + C_6H_5NH.CH_2.OH$$



$$2\,C_6H_5NH.CH_2.OH = 2\,H_2O + C_6H_5N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}N.C_6H_5.$$ *Bsch.*

W. Autenrieth und P. Rudolf. Die „Phosphorylierung" aromatischer Basen[1]). — Ebenso wie Phenole lassen sich auch aromatische primäre Amine mit $POCl_3$ bei Ggw. von KOH, NaOH oder Na_2CO_3 leicht „phosphorylieren". Dabei bilden sich neutrale Verb. $OP(NH.R)_3$ und die Alkalisalze der entsprechenden disubstituierten einbasischen Phosphorsäure, $OP.(NHR)_2.OH$. Die ersten Verbb. sind gegen Alkalien selbst in der Wärme beständig, gegen Säuren in der Kälte ebenfalls; beim Erhitzen mit HCl unter Druck tritt Spaltung in Amin und Phosphorsäure ein. Die disubstituierten Phosphorsäuren zers. sich leichter beim Kochen mit W. oder HCl. Kristallisiert bekommt man diese Säuren, wenn man ihre alkoh.-äth. Lsg., mit HCl versetzt, in Eiswasser stehen läßt. *Orthophosphorsäureanilid*, $OP(NH.C_6H_5)_3$, das bereits von H. Schiff[2]) sowie Michaelis und v. Soden[3]) auf anderem Wege dargestellt ist, wird am besten bei Ggw. von 30- bis 40%iger Sodalsg. erhalten; Prismen, Smp. 212 bis 215°, aus A. und W.; wird beim Erhitzen mit HCl auf 200° verseift. *Dianilidoorthophosphorsäure*, $OH.OP(NH.C_6H_5)_2$, wurde durch Einw. von $POCl_3$ (1 Mol.) auf Anilin (1 Mol.) in 10%iger Lauge dargestellt; Blättchen, Smp. 214 bis 216°. *Dianilidoorthophosphorsäurechlorid*, $ClPO.(NH.C_6H_5)_2$, wird durch Verreiben des staubtrockenen Na-Salzes der Dianilidophosphorsäure mit PCl_5 und Kristallisation des mit W. ausgewaschenen Rk.-Prod. aus A. in Nadeln vom Smp. 159° erhalten; liefert mit NH_3 das entsprechende *Amid*, das noch nicht rein erhalten werden konnte. *Orthophosphorsäure-p-toluid*, $PO:(NH.C_6H_4.CH_3)_3$, entsteht besonders glatt bei Anwendung von 30- bis 40%iger Sodalsg.; Prismen aus A., Smp. 192 bis 194°; liefert in wäss. Suspension leicht ein *Monobromderivat*, $C_{21}H_{21}ON_3PBr_3$, Nadeln aus W., Smp. 222°. — *Di-p-toluidoorthophosphorsäure*, $OH.OP(NH.C_6H_4.CH_3)_2$, Blättchen, Smp. 195°. *Orthophosphorsäure-p-chloranilid*, $OP:(NH.C_6H_4.Cl)_3$, aus frisch destilliertem p-Chloranilin dargestellt; Nadeln, Smp. 248 bis 250°. *Di-p-chloranilidoorthophosphorsäure*, $OH.OP.(NH.C_6H_4Cl)_2$, Smp. 218°; ll. in A. und Aceton, unl. in Chlf., Bzl. *Orthophosphorsäure-p-phenetidid*, $OP.(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_3$, wird am besten aus frisch destilliertem p-Phenetidin bei Ggw. von 25%iger NaOH-Lauge erhalten; Prismen, Smp. 168°; unl. in W., wl. in kaltem A. und Ä., ll. in heißem A. und Ä.; liefert beim Erhitzen mit 15- bis 20%iger HNO_3 *Nitroorthophosphorsäure-p-phenetidid*, $OP:(NH.C_6H_3NO_2.OC_2H_5)_3$, Smp. 126°; wl. in W., unl. in Ä., ll. in A., Chlf. *Di-p-phenetidinophosphorsäure*, $OH.OP.(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$, Smp. 202°; unl. in W., wl. in Ä. und kaltem A., ll. in sd. A. — *Anhang. Die Phosphorylierung des Phenylmercaptans.* Von W. Autenrieth und O. Hilde-

[1]) Ber. 33, 2099—2111. — [2]) Ann. Chem. 101, 302; vgl. JB. f. 1857, S. 98. — [3]) Ann. Chem. 229, 334; vgl. JB. f. 1885, S. 1626.

brand. *Trithiophenylphosphat*, $OP.(S.C_6H_5)_3$, bildet sich beim E
einer Lsg. von Phenylmercaptan in überschüssiger verdünnte
mit der berechneten Menge $POCl_3$ neben Phenyldisulfid, von den
durch Kristallisation aus A., in dem es schwerer l. ist, getren
Smp. 114°; unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. Das von Schwarze
Kochen von Phenylmercaptan mit $POCl_3$ erhaltene Trithiophenyl
Smp. 72°, war stark verunreinigt mit Phenyldisulfid, Smp. 63°

W. Autenrieth und P. Rudolf. Über die Einwirk
Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von
— Bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid (etwa 1 Mol.) auf aro
Amine (etwa 2 Moll.) bei Ggw. von 10%iger NaOH bilden sich
weise Orthosulfophosphorsäuren, $SP.(NH.R)_3$; die disubs
Orthosulfophosphorsäuren, $SP.(NH.R)_2OH$, entstehen nur in
Menge und wurden wegen ihres geringen Kristallisationsv
nicht näher untersucht. Die Rk. verläuft analog der „Phosphor
(vgl. vorstehendes Ref.). Zur Reindarst. wird das Rk.-Prod.
angesäuert, der Niederschlag mit Soda ausgezogen und die
bleibende Orthosulfophosphorsäure aus A. kristallisiert. *O*
phosphorsäureanilid, $SP:(NH.C_6H_5)_3$, Prismen, Smp. 153 l
identisch mit der von Knop[3]) aus P_2S_5 und Anilin erhalten
Orthosulfophosphorsäure-p-toluid, $SP:(NH.C_6H_3.CH_3)_3$, Nade
186°; unl. in W., wl. in Ä., Bzl., ll. in heißem A. *Orthosulfo*
säure-p-phenetidid, $SP.(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_3$, Prismen, Smp. 152
W., wl. in kaltem A., ll. in heißem A. und Eisessig.

E. Abelous und E. Gérard. Umwandlung von Nitro
Anilin durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment im
mus[4]). — In früheren Arbeiten haben die Vff. nachgewiesen, d
meisten tierischen Organismen ein l. Ferment vorhanden ist, w
Fähigkeit besitzt, Nitrate in Nitrite umzuwandeln. Vff. zeigen
Arbeit, daß dieses Ferment auch *Nitrobenzol* zu *Anilin* zu r
vermag. Pferdeniere wurde bei 42° in einer H-Atmosphäre
gleichen Gew. W. digeriert, 100 ccm des Filtrats mit 40 Tropf
benzol und 2 ccm Chlf. versetzt und in eine H-Atmosphäre
Ferner wurden 100 ccm des Extraktfiltrats erst zum Sieden er
dann mit denselben Substanzen versetzt. Beide Gefäße wurden
auf 42° erwärmt. Dann wurden die Reaktionsgemische mit
geschüttelt und die Verdampfungsrückstände der äth. Lsgg. dur
deln mit Calciumhypochlorit auf Anilin geprüft. Bei dem nicht g
Filtrat konnte *Anilin* nachgewiesen werden, während die gek
kein Anilin aus Nitrobenzol gebildet hatte. Vff. führen die B
des Nitrobenzols zu Anilin im obigen Falle auf eine Diastas
zurück.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. E
eines Anilinreduktionsapparates[5]). — Die Explosion ist nach
der Vff. durch Einw. eines Überschusses von Nitrokörper (N

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 10, 226; vgl. JB. f. 1874, S. 369. — [2])
2112—2115. — [3]) Ber. 20, 5353; vgl. JB. f. 1887, S. 887. — [4]) Co
130, 420—422. — [5]) Chem. Ind. 23, 26.

auf Amin (Xylidin) in Ggw. von $FeCl_2$ bei erhöhter Temperatur und Abwesenheit von W. eingetreten. *Bsch.*

E. Bamberger und F. Tschirner. Zur Oxydation des Anilins[1]). — Die Vff. ergänzen frühere Mitteilungen[2]). *Experimentelles: Anilin und unterchlorige Säure.* Bringt man in eine wäss. eisgekühlte Lsg. von Anilin eine verd. kalte Lsg. von ClOH, und zwar auf 1 Mol. Base 6 Moll. Säure, so geht ein Teil des Anilins in Harz über, und aus dem Filtrat läßt sich durch Ä. *Benzochinonchlorimid* vom Smp. 84,5° ausschütteln. Daneben findet sich *p-Amidophenol*, sowie ein Harz, das nach Entfernung der Humussubstanz eine in weißen Nädelchen vom Smp. 183 bis 184° kristallisierende Säure (aus Bzl.) liefert, welche aller Wahrscheinlichkeit nach zu den ungesättigten Säuren gehört. Während diese in keiner Beziehung zum Chinon zu stehen scheint, stellt das Chinonchlorimid jedenfalls das Einw.-Prod. der ClOH auf p-Amidophenol dar, welch letzteres wahrscheinlich aus dem Phenylhydroxylamin durch Umlagerung entstanden ist: $C_6H_5.NH_2 \longrightarrow C_6H_5(NH_2)O \longrightarrow C_6H_5NH.OH \longrightarrow C_6H_5(NH_2)OH \longrightarrow C_6H_5(NCl)O$. Wirkt eine gekühlte 5%ige unterchlorige Säure auf eine kalte wäss. Lsg. von Anilin, und zwar 2 Moll. Säure auf 1 Mol. Base ein, so entsteht bedeutend mehr Harz als bei obigem Versuch, und als Oxydationsprodd. treten auf: *p-*(und *o-*?)*Amidodiphenylamin*, wahrscheinlich durch Einw. von Phenylhydroxylamin auf Anilin entstanden, *p-Amidophenol* und wenig *Azobenzol.* p-Amidodiphenylamin entsteht auch bei Einw. von 1,5 Moll. unterchloriger Säure auf 1 Mol. Anilin. — *Anilin und Kaliumpermanganat.* Wirkt $KMnO_4$ (1 Mol.) bei Ggw. von Formaldehyd auf 1 Mol. Anilin in schwefelsaurer Lsg. ein, so bilden sich folgende Prodd.: *Nitroso-*, *Nitro-* und *Azoxybenzol*, sehr kleine Mengen *p-Amidophenol*, sowie *p-p-Diamidodiphenylmethan* (Smp. der Dibenzylidenverb. 124,5 bis 125°). Außerdem entstehen noch verschiedene Substanzen, deren Zus. nicht ermittelt werden konnte. Die Versuche, Nitrosobenzol auch ohne Formaldehyd zu erhalten, scheiterten. Wahrscheinlich besteht die Wirkung des letzteren darin, daß er sich mit dem aus Anilin zunächst gebildeten Phenylhydroxylamin zu Methylendiphenylhydroxylamin, $CH_2.[N(OH)C_6H_5]_2$, vereinigt, welches zu Nitrosobenzol weiter oxydiert wird. *Bsch.*

Jacob Meyer und Martin Rohmer. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Nitranilin[3]). — Das durch Kondensation von Formaldehyd mit o-Nitranilin dargestellte *Methylen-di-o-nitranilin*, $CH_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$, geht beim Digerieren mit kalter konz HCl in ein Gemisch amorpher Verbb. über; in der Wärme entsteht als Endprod. *Dinitrodiamidodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_3.NH_2NO_2]_2$. Bei letzterer Rk. wird zunächst Methylen-di-o-nitranilin gespalten in *o-Nitranilin* und das HCl-Salz der *Verb.* $C_7H_6O_2N_2 (CH_2[NH.C_6H_4NO_2]_2 = NH_2.C_6H_4.NO_2 + C_7H_6N_2O_2)$. Die HCl-Verb. löst sich im Verlauf der Rk. wieder und kondensiert sich mit o-Nitranilin zu symmetrischem *m,m-Dinitro-pp-diamidodiphenylmethan.* $C_7H_6N_2O_2 + NH_2.C_6H_4.NO_2 = CH_2[C_6H_3.NH_2.NO_2]_2$. Die Verb. $C_7H_6N_2O_2$ wird durch Zn und HCl zu *Toluylendiamin*, ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$), red. und entsteht auch direkt durch Kondensation von Form-

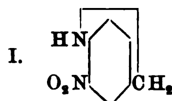
---

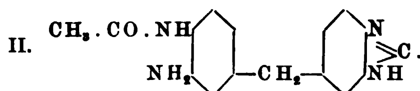
[1]) Ann. Chem. **311**, 78—90. — [2]) Ber. **31**, 1522 und **32**, 342; vgl. JB. f. 1898, S. 1633. — [3]) Ber. **33**, 250—262.

aldehyd mit o-Nitranilin mittels HCl. Sie ist als *m-Nitro-anhydro-* *benzylalkohol* (I) aufzufassen, eine amorphe, hochpolymerisier sein *Chlorhydrat* ist vielleicht das *salzsaure Salz* des *m-Nitro-* *benzylchlorids*, $ClCH_2.C_6H_3.NO_2NH_2.HCl$. — Dinitro-diamido methan liefert nach dem Diazotieren und Verkochen mit A. *nitrodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_4NO_2]_2$, identisch mit der Verb. Gram [1]) aus Diacetyl-di-p-diamidodiphenylmethan durch Nitri nachheriges Verseifen erhielt. Das entsprechende *Tetraamido* *methan* liefert beim Kochen mit Eisessig ein *Diimidazol*, das 1

mehr enthält, als der Formel $CH_2.\left(C_6H_4<^{N}_{NH}>C.CH_3\right)_2$ en

Da dasselbe weder einen Acetylrest enthält, noch mit salpetrig oder m-Nitrobenzaldehyd reagiert, ist eine Verb. der Formel anzunehmen.

I. 

II. 

Experimentelles. *Anhydro-m-nitro-p-benzylalkohol* wird da indem man Methylen-di-o-nitranilin (aus o-Nitranilin un aldehyd) in 50%iger alkoh. Lsg., mit 10 Tln. konz. HCl 1 Std. erwärmt. Auch kann man o-Nitranilin mit der zehnfachen Me digerieren, $1^1/_3$ Mol. Formaldehyd hinzufügen und die Fl. unter mit HCl sättigen; amorph, unl. in den gebräuchlichen Lösung sehr wenig l. in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol, Smp. 265 bis 27 Zers.; unl. in verd., l. in konz. HCl mit H_2SO_4. Aus der H_2 scheidet sich auf Zusatz von W. ein amorpher Körper aus, der m-Nitro-p-amidobenzylalkohol ist, der sich jedoch leicht wieder siert. Bei der Reduktion mit Zn und HCl entsteht eine gelbe

der eine amorphe Base der Formel $NH_2.C_6H_3<^{NH}_{CH_2}$ (?) isolie

Weitere Reduktion führte zu *Toluylendiamin*, Äthylidenverb., bis 199°. — Zur Darst. des *m,m-Dinitro-p,p-diamidodipheny* digeriert man Methylen-di-o-Nitranilin bei 30 bis 40° mit 10 HCl, bis sich eine dunkelgelbe, kristallinische Masse ausschei sättigt darauf erst unter Erwärmen, dann in der Kälte mit H Niederschlag verliert beim Behandeln mit heißem W. HCl u durch Kristallisation aus Eisessig mit Nitrobenzol in roten Nad 228 bis 230°, erhalten, unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., W. (Die Ang Gram, daß der Smp. der Verb. bei 224° liegt und dieselbe in HCl l. ist, sind unzutreffend.) Das daraus durch Diazotie Kochen mit A. erhaltene *m,m-Dinitrodiphenylmethan*, Smp. 171 oxydiert sich mit CrO_3 zu *m,m-Dinitrobenzophenon*, Smp. 152°. Kochen von Diamidodinitrodiphenylmethan mit Acetanhydrid *Diacetyl-p,p-diamido-m,m-dinitrodiphenylmethan*, $C_{17}H_{16}N_4$ Kristalle aus Eisessig, Smp. 259 bis 260°. Das durch Reduk Zn und HCl erhaltene *Tetraamidodiphenylmethan*, $C_{13}H_{16}N_4$,

[1]) Ber. 25, 303; vgl. JB. f. 1892, S. 1195.

en aus W. oder Bzl., Smp. 137 bis 138°, lieferte beim Kochen
essig *Dimethylimidazol* + 1 Mol. H_2O; $C_{17}H_{18}N_4O$, unl. in W.,
, l. in A. und verschiedenen Säuren, schm. oder erweicht bei 155°
H_2O-Abspaltung, wird bei höherer Temperatur wieder fest und
wieder bei 285°. *Pt-Salz*, gelbe Nadeln, ist H_2O-haltig; das
ist wasserfrei. — Durch 2½stündiges Kochen mit Ameisensäure
ie Tetraamidobase in das *Diimidazol*, $C_{15}H_{12}N_4$, über, sehr
kopische Blättchen, Smp. 112°, unl. in den organischen Solventien
.; das *Chloroplatinat* besitzt die Zus. des Imidazolderivats + 1 H_2O;
rat ist wasserfrei. Beim Kochen der Tetraamidobase mit Propion-
bildet sich das *Di-m-äthylimidazol*, $C_{19}H_{20}N_4$, Prismen, Smp. 263
° (aus A.), unl. in Ä., Bzl., Aceton, W.; *Pt-Salz*, gelbe Kristalle,
W.; *Nitrat*, Nadeln, zers. sich bei 212°. Bei der Einw. von
auf die H_2SO_4-Lsg. der Tetraamidobase entsteht ihr *Diazimid*,
N_6, Smp. 155°, l. in verd. Säuren, NaOH-Lauge, A. und Essig-
unl. in Ä., Bzl. Mit Benzil bildet die Tetraamidobase in alkoh.
cht das *Tetraphenyldichinoxalin*, $C_{41}H_{28}N_4$, farblose Nadeln, Smp.
247°, unl. in W., Bzl., Aceton, wl. in A., Eisessig, ll. in Chlf.
enol, färbt als Chinoxalinbase HCl und H_2SO_4 rot. *Stlm.*

Sonneborn. Über die elektrolytische Reduktion des p-Nitro-
[1]). — Vf. hat als Kathodenfl. eine Lsg. von 10,8 *p-Nitracetanilid*,
n A. (90 Proz.) und 5 g CH_3COONa, sowie als Anodenfl. eine
sättigte Sodalsg. benutzt. Die vorgewärmte Fl. wurde während
ktrolyse zur Verminderung des hohen Badwiderstandes auf dem
bade erwärmt. Um eine Verseifung möglichst zurückzudrängen,
ie Kathodenfl. durch zeitweiligen Zusatz von Essigsäure neutral
n. Gegen Ende der zur Azobildung nötigen Strommenge ($D._{100}$
Amp.) scheiden sich hellgelbe, kristallinische, bei 275° schm.
von *Diacetyl-p-diamidoazoxybenzol*, $C_2H_3O.NH.C_6H_4.(N_2O)$
$NH.C_2H_3O$, ab. Durch Verseifung erhält man hieraus das bei
chm. *p-Diamidoazoxybenzol*. Wird die oben genannte elektro-
Reduktion in deutlich essigsaurer Lsg. ausgeführt, so entsteht
wenig essigsaurem p-Phenylendiamin das Acetylderivat vom
ylendiamin. In schwach alkalischer Fl. vermindert sich die Menge
cetyl-p-diamidoazoxybenzols unter Vermehrung des p-Phenylen-
. Bei größerer Stromdichte enthalten die Mutterlaugen vom Di-
amidoazoxybenzol als Hauptprod. das bei 160° schm. *Acetyl-p-*
ndiamin, $NH_2.C_6H_4NH(C_2H_3O)$. Der oben genannte, schwer
ykörper konnte erst nach Abspaltung der Acetylgruppen weiter
oprod. ($D._{100}$ 6 bis 7 Amp., unter Anwendung von CH_3COONa
ktrolyt) red. werden. *Tr.*

opold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Dar-
von o-Chlor-p-nitranilin. [D. R.-P. Nr. 109189][2]). — Durch
on 2 At. Chlor auf 1 Mol. p-Nitranilin in mineralsaurer Lsg. bei
r Temperatur erhält man glatt Monochlor-p-nitranilin. Durch
ges Umkristallisieren, am besten aus 25%iger Essigsäure, erhält
s reine *o-Chlor-p-nitranilin*, Smp. 105°. *Oett.*

Zeitschr. Elektrochem. 6, 509—510. — [2]) Patentbl. 21, 523.

A. Eibner und Frz. Peltzer. Über neue stereom Schiffsche Basen [1]). — In einer früheren Mitteilung [2]) w Eibner eine dem festen *Äthylidenanilin* isomere Verb. beschrieb Acetaldehyd und o-Toluidin geben zwei isomere Schiffsche Bas Zusatz von Acetaldehyd zu einer wäss. Lsg. von *o-Toluidin* sich langsam in der Kälte (nach 3 Wochen), schneller in de *Äthyliden-o-toluidin*, $(C_9H_{11}N)_2$, Smp. 126°, aus; ll. in Ä., Bzl., in A.; die Base ist bimol., Mol.-Gew. gef. 275, ber. 266. *Ch* $C_{18}H_{24}N_2Cl_2$, *Nitrat*, $C_{18}H_{24}N_4O_6$, Smp. 155°; Kochen mit Acet gibt ein *Diacetylprod.*, $C_{22}H_{26}N_2O_2$, Smp. 155°, leicht zers.; in HCl mit $NaNO_2$ versetzt, bildet sich ein *Dinitrosoprod.* der Ba N_4O_2, derbe Kristalle aus A., Smp. 155°, ll. in den organischen S (Beweis für die sekundäre Natur der Base), wird mit Zn un *Tetrahydro-o-toluchinaldin* und *p-Toluylendiamin* gespalten *benzoylverb. des Äthyliden-o-toluidins*, $C_{25}H_{26}N_2O$, Smp. 230°, v A. und Ä., bildet in HCl-Lsg. mit $NaNO_2$ ein *Nitrosoderivat*, C Smp. 190° (aus A.). — Bei Einw. von o-Toluidin und Acetalde Lösungsmittel bildet sich nach 24 Stdn. ein niedrig schm. *o-toluidin*, Smp. 93°, in A. schwerer l. wie das Isomere. $C_{18}H_{24}N_4O_6$, wl. in W. *Monobenzoylverb.*, $C_{25}H_{26}N_2O$, Nadel Smp. 179°; bei der Benzoylierung entsteht auch die isomere *verb.*, Smp. 230°. *Dinitrosoverb.*, $C_{18}H_{20}N_4O_2$, Smp. 130° liefert bei der Reduktion die gleichen Prodd. wie die isomere V der Darst. zers. sich Äthyliden-o-toluidin, Smp. 92°, unter von *o-Toluchinaldin* und Umlagerung in das Isomere vom S Die Umwandlung der niedrig schmelzenden in die hoch sch vollzieht sich außerdem beim vierstündigen Erhitzen im Rohr bis 125° und beim Behandeln der äth. Lsg. der Base mit J Wärme.

W. R. Hodgkinson und L. Limpach. Eine Methode zur der verschiedenen Isomeren im gewöhnlichen Handelsxylidin [3] Verfahren ist an früherer Stelle [4]) beschrieben worden.

F. Sommer. Über m-Xylylamin und m-Methylphenyläth — m-Tolunitril, nach der Sandmeyerschen Methode aus m dargestellt, lieferte bei der Reduktion mit Na und A. *m-T amin*, $C_6H_4 . CH_3 . CH_2 . NH_2$, Sdp. 192 bis 195°, das identisch mit dem von Brömme [6]) aus m-Xylylpthalimid mit HCl *m-Xylylamin*. Die Salze beider Verbb. waren jedoch verschiede Smpp. der Harnstoffe (148°) stimmten überein. Ein von Pi Xylylchlorid und alkoh. NH_3 erhaltenes *Xylylamin* erwies sich mit m-Tolubenzylamin. Die aus dem m-Tolubenzylharnstoff re Base erwies sich mit der Brömmeschen Verb. identisch, Sdp 199°; *Chlorhydrat*, Smp. 208°; *Sulfat*, Smp. 248° unter Zers.; Smp. 213°. — Die Derivate des m-Tolubenzylamins sind: *Chlo* 184°, *Oxalat*, Smp. 168°, *Platinat*, Smp. 174°. — Aus der

[1]) Ber. 33, 3460—3469. — [2]) Ber. 27, 1299; vgl. JB. f. 1894, [3]) Chem. Soc. J. 77, 65—68. — [4]) Chem. News 80, 264; vgl. J S. 1559. — [5]) Ber. 33, 1073—1081. — [6]) Ber. 21, 2701; vgl. J S. 1103. — [7]) Ann. Chem. 151, 129; vgl. JB. f. 1869, S. 690.

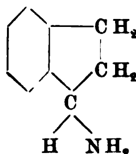
:hen Verb., *m-Xylylamin*, wurden dargestellt: *Quecksilberdoppelsalz*, $(C_8H_9.NH_2.HCl)HgCl_2$, Smp. 184°, ll. in heißem W.; *m-Xylylalkohol*, $H_3.C_6H_4.CH_2OH$, durch Einw. von $NaNO_2$ auf das Chlorhydrat, dp. 213 bis 215°; *m-Xylylaldehyd*, $CH_3.C_6H_4.CH_2CH.O$, durch Oxyation mit Bichromat erhalten, Sdp. 197 bis 198°; *Semicarbazon*, C_9H_{11} $_3O$, Smp. 216°, l. in A. und Ä. — *m-Methylphenyläthylamin*, $CH_3.C_6H_4$ $CH_2.CH_2.NH_2$, wurde durch Reduktion des entsprechenden Nitrils ius m-Xylylbromid und KCN darstellbar) erhalten, Sdp. 214 bis 215°; *'hlorhydrat*, Smp. 159°; *Platinat*, $(C_9H_{11}NH_2.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 243°, nter Zers.; *Aurat*, $C_9H_{11}NH_2.HCl.AuCl_3$, Smp. etwa 85°, l. in W. nd Ä.; *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O_7N_4$, Smp. 173°; *Harnstoff*, $C_9H_{11}NH.CO.NH_2$, mp. 84°; *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{17}ON$, schnell erstarrendes Öl; mit o-Xylylenromid bildet sich *N-m-Tolyläthyldihydroisoindol*, $C_6H_4(CH_2)_2N.C_9H_{11}$, l., Platinat, $(C_{17}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$, gelbe Kristalle, Smp. 216°. *Stlm.*

A. Baur-Thurgau. Über Derivate des Butylxylols [1]). — Beanntlich werden einige Derivate des Butylxylols als Moschusersatz ünstlich dargestellt. Für eine Reihe dieser Abkömmlinge des Butylylols, $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}$, ist es dem Vf. gelungen, die Konstitution estzustellen. *Nitrobutylxylol* [2]) vom Smp. 85° liefert bei der Reduktion utylxylidin vom Smp. 32°. Bei gelinder Nitrierung des letzteren entteht *Nitrobutylxylidin* vom Smp. 89°; bei weiterer stärkerer Nitrierung *initrobutylxylidin*, Smp. 186°. Nitrobutylxylidin vom Smp. 89° wird rner gebildet durch Reduktion des Dinitrobutylxylols vom Smp. 68° [3]). dieser Dinitroverb. nimmt also die eine Nitrogruppe dieselbe Stellung n wie die NO_2-Gruppe des bei 85° schm. Nitrobutylxylols. Das erähnte Nitrobutylxylidin (Smp. 89°) liefert bei Eliminierung der NH_2-ruppe ein isomeres, flüssiges *Nitrobutylxylol*, woraus folgt, daß im initrobutylxylol vom Smp. 68° die beiden NO_2-Gruppen relativ verhiedene Stellungen einnehmen. Die Verb. besitzt also die Formel $_3H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,4}$, so daß für das zweite mögliche Dinitroıtylxylol nur die Formel $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}$ übrig bleibt. etzteres (Smp. 84°) ist durch partielle Reduktion von Trinitrobutylylol, wie auch durch Eliminierung von NH_2 aus Dinitrobutylxylidin 3mp. 186°) erhalten worden. In letzterer Verb. muß also NH_2 die -Stellung einnehmen, also ist auch das Butylxylidin vom Smp. 32° ein -Aminoderivat und das Nitrobutylxylol vom Smp. 85° die 4-Nitroverb. as nicht kristallisierende Nitrobutylxylol und dessen Reduktionsprod., as flüssige Butylxylidin, enthalten N in 2. Die aus dem Butylxylidin vom mp. 32° derivierenden Verbb. besitzen danach folgende Konstitution: *utylxylylcyanid* vom Smp. 88° [4]) $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(CN)^4$, *Dinitroıtylxylylcyanid* (Smp. 110° [5]) $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(CN)^4$, *Dinitroıtylxylylazimid* vom Smp. 89° [6]) $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(N_3)^4$. Die onstitution des *Butylxylylmethylketons* [7]) wurde aus folgenden Beobachıngen gefolgert: Aus Butylxylylaldoxim [8]) entsteht beim Sieden mit Essigıureanhydrid ein Butylxylylcyanid, Smp. 70°, welches von dem oben

[1]) Ber. 33, 2562—2569. — [2]) Ber. 24, 2841; vgl. JB. f. 1891, S. 819. — Meyer, Dissertation, Basel. — [4]) D. R.-P. Nr. 84336. — [5]) Cyanidmoschus s D. R.-P. Nr. 84336. — [6]) Azimidmoschus des D. R.-P. Nr. 99256. — Ber. 31, 1344; vgl. JB. f. 1898, S. 1961. — [8]) Ber. 32, 3647; vgl. JB. f. 399, S. 1893.

angeführten verschieden ist. Es muß also CN in demselben u falls die Aldehyd- bzw. Methylketongruppe in o-Stellung zur Bu stehen. In Übereinstimmung mit diesem Resultat steht eine zw von Umwandlungen: Durch Oxydation von *Butylxylylmethyl* steht eine *Butylmethylphtalsäure* vom Smp. 173°, welche die besitzt, Phtaleïn zu bilden, also als homologe o-Phtalsäure ang werden muß. Beim Erhitzen geht die Säure unter Abspaltun in eine *Butyltoluylsäure* vom Smp. 167° über; diese Säure mu Derivat des m-Butyltoluols sein. Da von diesen Säuren dre sind, so dürfte der neuen Säure die Konstitution der vierten lichen isomeren Säure übrig bleiben, nämlich $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)$ Die *Butylmethylphtalsäure*, aus der sie entsteht, hat demnach $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)^3(COOH)_2^{5,6}$ und das *Butylxylylmethylketon* C_6 $(CH_3)_2^{3,5}(CO.CH_3)^6$. Was schließlich die Konstitution des aus toluol[1]) entstehenden Methylketons anlangt, so liefert dieses der Oxydation mit HNO_3 die bekannte Säure $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)^3$ schließlich durch weitere Oxydation eine Butylphtalsäure. D *tolylmethylketon* kommt also folgende Formel zu: $C_6H_3(C_4H_9)^1($ $.CH_3)^4$. *Experimentelles: Butylxylidin*, $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2$ rhombische Prismen, Smp. 32°, Sdp. 256°. Der *Thioharnstoff* bild vom Smp. 234°, das *Senföl* Nadeln vom Smp. 83°. *Formylder* 173°; *Acetylderivat*, Smp. 81°; *Benzoylderivat*, Smp. 233°. — *N* *xylidin*, $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)^2(NH_2)^4$, schwefelgelbe Nad Smp. 89°. — *Dinitrobutylxylidin*, $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(N$ 186°. *Monoacetylderivat*, Smp. 192°, *Diacetylderivat*, Smp. 154°. *butylisophtalsäure*, $C_6H_2(C_4H_9)^1(COOH)_2^{3,5}(NO_2)^4$, wird durch von Nitrobutylxylol vom Smp. 85° mittels $KMnO_4$ gebildet. lichtempfindliche Nadeln, Smp. oberhalb 300°. *Dinitrobutylto* $C_{12}H_{15}O_4N$, erhalten durch Einw. von 20%iger HNO_3 a butylxylol vom Smp. 85°. Smp. der Säure 219°. *Flüssiges N* *xylol*, $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)^2$, Sdp.$_{30}$ 158°, Sdp.$_{746}$ 258°, I *Flüssiges Butylxylidin*, $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NH_2)^2$, Sdp. 246°. *verb.*, Smp. 206°.

F. St. Kipping. Isomere, partiell racemische Salze mit fün Stickstoff. Teil I bis VI. Bromcamphersulfonate, Chlorcampher und cis-π-Camphanate des Hydrindamins[2]). — Die Abhandlun Angaben über die Herstellung und Untersuchung von 3 Paar partiell racemischen Salzen, deren Isomerien b Art sind, wie sie bisher noch nicht beschrieben Alle diese Salze wurden aus dem *α-Hydrindami* stehende Formel) erhalten. Wenn diese Base mi aktiven Säuren kombiniert wird, so zeigt sie ein u liches Verhalten, indem sie in einigen Fällen h partiell racemische Salze liefert, in anderen eine von ungleichen Mengen zweier isomerer Salze. Die letzteren s gewöhnliche Isomere, d. h. sie stellen nicht Salze von getrennt morph verwandten Komponenten der Base dar, sondern sind bei racemischen Substanzen vergleichbar. I. *Die isomeren Hydr*



[1]) Ber. 31, 1345; vgl. JB. f. 1898, S. 1961. — [2]) Chem. Soc. J. 77,

romcamphersulfonate. α-Salz, $C_{10}H_{14}BrOSO_3H.C_9H_{11}N$ (+ $1^1/_2 H_2O$?), onzentrisch gruppierte Nadeln aus W., zuweilen kompakte Prismen, 'eniger l. als das β-Salz, Smp. 149 bis 151°. *β-Salz*, $C_{10}H_{14}BrOSO_3H$ $C_9H_{11}N + {}^3/_4 H_2O$, durchsichtige Prismen aus W., Smp. 129 bis 130°.)as β-Salz wird durch wiederholtes Eindampfen der wäss. Lsg. fast öllig in das α-Salz umgewandelt. II. *Die isomeren Hydrindaminchlor-amphersulfonate. α-Salz*, $C_{10}H_{14}ClOSO_3H.C_9H_{11}N$ (+ 2 bzw. $1^3/_4 H_2O$), urchscheinende Nadeln, schm. bei 100° in seinem Kristallwasser. Das 'asserfreie Salz sintert bei 160° und schm. bei 165 bis 166°. *β-Salz*, $_{10}H_{14}ClOSO_3H.C_9H_{11}N$, kleine Prismen mit $^3/_4 H_2O$ und Nadeln mit $^1/_4 H_2O$. Wird ebenfalls durch wiederholtes Eindampfen in das ent-prechende α-Salz umgewandelt. II. *Die isomeren Hydrindamin-cis-π-amphanate. α-Salz*, $C_{10}H_{14}O_4.C_9H_{11}N$, konzentrisch gruppierte Nadeln der Prismen, Smp. 193°, weniger l. in W. und A. als das β-Salz. *β-Salz*, $_{10}H_{14}O_4.C_9H_{11}N$. Die Kristalle sind denen des α-Salzes ähnlich, nur leiner; sintert bei 165°, Smp. etwa 170°. Durch Eindampfen der wäss. der alkoh. Lsg. geht es in das α-Salz über. *Bsch.*

J. Pope und A. W. Harvey. Die Inversion der optisch-aktiven c-Tetrahydro-β-Naphtylamine, dargestellt mit Hilfe der Dextro- und ävobromcamphersulfonsäuren [1]). — Die Darst. des d-ac-Tetrahydro-β-aphtylamin-d-bromcamphersulfonats aus racemischem Chlorhydrat ist an üherer Stelle [2]) beschrieben. Behandelt man das Chlorhydrat aus den [utterlaugen mit Ammonium-l-bromcamphersulfonat, so wird ein Nieder-chlag von *l-Tetrahydronaphtylamin-l-bromcamphersulfonat* erhalten. Das alz zeigt im gereinigten Zustande $[\alpha]_D = -86,2^0$ in absolut alkoh. sg. gegen $+86,5^0$ für seinen optischen Antipoden. Es ist bekannt, aß bei der Herstellung der Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivate es d-Tetrahydronaphtylamins der größere Teil der Base optische Inversion rleidet. Fällt man die Base aus ihren Salzen mit Na_2CO_3 aus und stellt hlorhydrate dar, so tritt ebenfalls beträchtliche Racemierung ein. Die ptisch-aktiven Chlorhydrate sind schwer aus den Gemischen zu isolieren. ie enantiomorphen Chlorhydrate zeigen in wäss. Lsg. $[\alpha]_D = +71,9^0$ und - 69,7°. Die Inversion wird scheinbar bewirkt, während die Base durch a_2CO_3 in Freiheit gesetzt wird. d-Tetrahydronaphtylamin-δ-campher-ılfonat und sein enantiomorphes Isomeres lassen sich besser reinigen. ie Salze kristallisieren mit $^1/_2$ Mol. W. und zeigen getrocknet und in '. gelöst $[\alpha]_D = +47,7^0$ und $-47,4^0$. Das reinste unter vermindertem ruck destillierte *d-Tetrahydronaphtylamin* gab $[\alpha]_D = 37,24^0$. Da es och etwa 30 Proz. l. Base enthielt, berechnet sich für die reine d-Base wa $[\alpha]_D + 96^0$. Bei Darst. einer Base ist optische Inversion noch nicht eschrieben worden, dagegen hat E. Fischer gefunden, daß *Leucin* und *lutaminsäure* bei der Benzoylierung *partielle Racemierung* erleiden. Alle ese Prodd. enthalten die Gruppe $(R_1)(R_2)CH(NH_2)$, und die optische iversion rührt wahrscheinlich davon her, daß ein Teil der Base momen-n in eine Verb. vom Typus $(R_1)(R_2)C:NH_3$ umgewandelt wird, wäh-nd die Additionsverb. in eine solche mit dreiwertigem N übergeführt ird. *Bsch.*

[1]) Chem. News 82, 299. — [2]) Proc. Chem. Soc. 15, 170; vgl. JB. f. 1899, 1561.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elber
fahren, die Amidogruppe in Derivaten des α-Naphtylamins
Hydroxylgruppe zu ersetzen. [D. R.-P. Nr. 109102][1]). — Durc
Erhitzen von Derivaten des α-Naphtylamins mit wäss. SO_2 o
Salzen und darauffolgende Behandlung mit Alkalien wird
durch OH ersetzt. Durch darauffolgende Behandlung mit Min
wird SO_2 ausgetrieben. Besonders gute Resultate liefern die d
β_2-Stellung unbesetzt habenden Abkömmlinge des α-Naphtylam

F. Reverdin und P. Crépieux. Über 1,4-Chlornaph
— Bei Einw. von Cl auf in Eisessig gelöstes Acet-α-naphtylan
Cleve[3]) 2,4-Dichlor-α-acetnaphtylamin vom Smp. 214° un
geringe Mengen eines bei 184° schm. Prod., welches er für M
acetnaphtylamin hielt. 2,4-Dichlor-α-acetnaphtylamin kon
Behandlung mit Sn und HCl in 2-Chlor-α-naphtylamin üb
werden. Als die Vff. die Lsg. von *Acet-α-naphtylamin* in Ei
$NaClO_3 + HCl$ behandelten, entstand nur wenig *2,4-Dichl*
naphtylamin, sondern hauptsächlich das bei 186,5° schm. *4-Ch*
naphtylamin, $C_{10}H_6Cl.NH.CO.CH_3$, welches durch alkoh. K
zu *4-Chlor-α-naphtylamin* verseift werden konnte. Letzter
nach Sandmeyer über die Diazoverb. leicht in *1,4-Dichlo*
vom Smp. 67,5° übergeführt werden. Das *4-Chlor-α-naphtylam*
Smp. von Atterberg[4]) zu 85 bis 86° angegeben wurde, j
sächlich 98° beträgt, ist geruchlos und färbt sich an der
langsam.

G. Th. Morgan. Über die Einwirkung von Formaldehyd
der Naphtalinreihe. II. Teil[5]). — Versetzt man 1-Brom-2-na
in Eisessig mit einem Überschuß von Formaldehyd, so entsteht
di-1-brom-2-naphtylamin, $C_{21}H_{16}N_2Br_2$. Farblose Nadeln aus
141 bis 143°. Auf gleiche Weise entsteht das *Methylendi-1*
naphtylamin, $CH_2(NH.C_{10}H_6Cl)_2$, aus Chlornaphtylamin und For
Farblose Nadeln aus Chlf. oder Bzl., Smp. 179 bis 180°. Bei
Formaldehyd auf Dimethyl-β-naphtylamin in Eisessig und E
anhydrid wurde *2,2'-Tetramethyldiamido-1,1'-dinaphtylmethan*,
$.N(CH_3)_2]_2$, erhalten. Farblose flache Prismen aus Holzgeis
Smp. 144°. Auf analoge Weise entstand aus Diäthyl-β-naphtyl
Formaldehyd *2,2'-Tetraäthyldiamido-1,1'-dinaphtylmethan*, CH
$(C_2H_5)_2]_2$. Farblose Prismen aus Essigäther, Smp. 114°. For
und Tetrahydrodiäthyl-β-naphtylamin waren ohne Einw.
β-naphtylamin wirkt auf Formaldehyd träger ein als die Dia
Erwärmt man aber eine Lsg. von 6 g Dibenzyl-β-napht
60 ccm Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid mit 2,5 ccm ei
aldehydlsg., erhitzt nach einiger Zeit 1/2 bis 3/4 Std. zum Sieden
erkalten, so entsteht *2,2'-Tetrabenzyldiamido-1,1'-dinaph*
$CH_2[C_{10}H_6.N(C_7H_7)_2]_2$. Transparente Tafeln, Smp. 164 bis
methyl-α-naphtylamin und Formaldehyd wirkten in einer mit

[1]) Patentbl. 21, 523. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 339—34
682—684; Arch. ph. nat. [4] 9, 453—456. — [3]) Ber. 20, 448; 23
JB. f. 1887, S. 935; f. 1890, S. 910. — [4]) Ber. 10, 547; vgl. J
S. 410. — [5]) Chem. Soc. J. 77, 814—829.

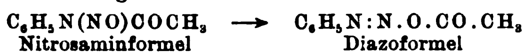
versetzten Eisessiglsg. in der Weise ein, daß *1,1'-Tetramethyldiamidonaphtylmethan*, $CH_2[C_{10}H_6N(CH_3)_2]_2$, gebildet wurde. Farblose Prismen, die an der Luft gelb werden, Smp. 177°. Aus Formaldehyd und Äthyl-β-naphtylamin wurde *2,2'-Diäthylamido-1,1'-dinaphtylmethan*, $CH_2(C_{10}H_6 NHC_2H_5)_2$, in farblosen Tafeln vom Smp. 197 bis 198° erhalten. *Bsch.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Alkylierung von Basen. [D. R.-P. Nr. 112177][1]). — Man läßt Alkylester aromatischer Sulfosäuren auf die freien, primären, sekundären oder tertiären Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe einwirken. So erhält man z. B. durch Einw. von p-Toluolsulfosäurealkyläther auf Anilin *p-toluolsulfosaures Alkylanilin*, $CH_3.C_6H_4.SO_2OC_2H_5 + C_6H_5NH_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2OH + C_6H_5.NHC_2H_5$. *Oett.*

Oechsner de Coninck. Über einige Reaktionen substituierter Aniline[2]). — Es wird die Einw. von Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kupferacetat auf *Methyl-*, *Dimethyl-*, *Äthyl-* und *Diäthylanilin* in alkoh. Lsg. beschrieben. Beim Methylanilin wurde auch die Einw. von Nickel- und Kobaltchlorid studiert. Die Veränderungen der Lsgg. in bezug auf Farbe, Aussehen usw. werden ausführlich angegeben. *Bsch.*

Franz Sachs in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen. [D. R.-P. Nr. 109486][3]). — Durch Kondensation von p-Nitrosoverbb. sekundärer und tertiärer Amine mit Methylenverbb. von saurem Charakter erhält man Azomethinverbb.: $C_6H_4NO.N.(CH_3)_2 + CH_2(C_6H_5).CN = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:C.(C_6H_5)CN + H_2O$. Verwendet wurden Benzylcyanid, Malonitril, Cyanessigester, Acetessigester, Desoxybenzoin, Phloroglucin, Nitroäthan, Diamidodiphenylmethansulfon. Die Verbb. sollen als Arzneistoffe und Farbstoffe, sowie als Ausgangsmaterialien für solche Verwendung finden. *Oett.*

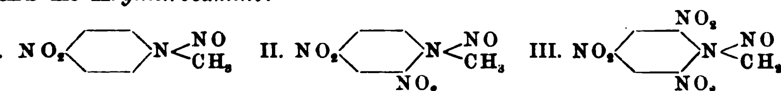
Eug. Bamberger und Jens Müller. Zur Kenntnis der Nitrosamine methylierter Nitraniline[4]). — Während *Nitrosoacetanilid* und ähnliche acylierte Nitrosamine in verschiedenen Beziehungen den Charakter echter Diazoverbb. zeigen:



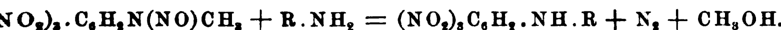
$$C_6H_5N(NO)COCH_3 \longrightarrow C_6H_5N:N.O.CO.CH_3$$

Nitrosaminformel — Diazoformel

sind die *Arylnitrosamine*:



nicht befähigt, β-Naphtol zu methylieren, Phenol in Nitroderivate des Diphenyls überzuführen oder mit Phenolaten Azofarbstoffe zu erzeugen. *Pikrylmethylnitrosamin* (III) zeigt jedoch NH_3, Anilin, α- und β-Naphtylamin gegenüber das gleiche Verhalten wie Pikrylchlorid, es bilden sich: Pikramid, Pikrylanilin und α- und β-Pikrylnaphtylamin. Da bei diesen Rkk. kein Diazomethan entsteht, sind dieselben durch folgende Gleichung wiederzugeben:



$$(NO_2)_3.C_6H_2N(NO)CH_3 + R.NH_2 = (NO_2)_3C_6H_2.NH.R + N_2 + CH_3OH.$$

---

1) Patentbl. 21, 957. — 2) Compt. rend. 131, 945—946. — 3) Patentbl. 21, 567. — 4) Ber. 33, 100—113.

In einigen Fällen konnten additionelle Zwischenprodd. der miteinander reagierenden Moll. isoliert werden. So vereinigt sich α-Naphtylamin mit Pikrylmethylnitrosamin zu einem intensiv gefärbten Körper $\left[(NO_2)_3C_6H_2N{<}{}^{NO}_{CH_3}\right]_2 + C_{10}H_7NH_2$, der sich jedoch in Lsg. leicht in seine Komponenten spaltet. Analoge Zwischenprodd. wurden auch entgegen den Angaben Mertens'[1]) aus Pikrylchlorid und α-Naphtylamin erhalten. Mono- und Dinitrophenylnitrosamin werden durch Basen nur denitrosiert. *Experimenteller Teil. Nitrosomethylpikramid* (III), entsteht bei Einw. von „salpetriger Säure" auf Methylpikramid in Eisessig, hellgelbe Blättchen oder Nadeln, Smp. 106,5° (aus A.), l. in Aceton, Bzl., heißem Chlf., Äthyl- und Amylalkohol, wl. in kaltem Chlf. und kaltem A., fast unl. in Ligroin. Die farblose Lsg. des Nitrosamins in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen gelb. Kochen mit methylalkoh. KOH spaltet kein Diazomethan ab, gegen Bzl. indifferent. Aus einer warmen Lsg. von 10 g Nitrosamin in 250 ccm A., zu der eine solche von 2,6 g α-Naphtylamin in 12 ccm A. gegossen ist, scheidet sich zunächst das Assoziationsprod. (2 Mol. Nitrosamin + 1 Mol. α-Naphtylamin), Smp. 120,5 bis 121°, darauf *Pikryl-α-naphtylamin* aus. In Bzl.-Lsg. ist die Ausbeute an dem Additionsprod. höher, ll. in Eisessig, Chlf., A.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist olivgrün, wird beim Verdünnen kirschrot. Molekularbestimmungen in Bzl. zeigen, daß das Additionsprod. vollständig dissoziiert ist. Auch in Eisessig, Aceton und A. tritt Dissoziation ein. Die Bildung des *Pikrylnaphtylamins* geht leicht vor sich beim Erwärmen größerer Mengen des Additionsprod. mit Holzgeist, langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur in alkoh. Suspension. Bei Anwendung von β-Naphtylamin tritt anfangs eine dunkelbraune Farbe auf (Bildung des nicht isolierbaren Assoziationsprod.), die allmählich in Rot übergeht unter Abscheidung des *Pikryl-β-naphtylamins*, Smp. 233 bis 233,5° (aus Eisessig), wl. in A., Ligroin, identisch mit der aus Pikrylchlorid und β-Naphtylamin dargestellten Verb., existiert in zwei gleichschm. Modifikationen, einer ziegelrot und einer orangegelb gefärbten. — Bei der Einw. von NH_3 auf Pikrylmethylnitrosamin entsteht *Pikrylamid*, das sich nicht diazotieren läßt; bei Einw. von salpetriger Säure entsteht Pikrinsäure. Anilin und Pikrylmethylnitrosamin gibt *Pikrylanilin*, Smp. 178 bis 179°. Beim Erhitzen des Nitrosamins auf 70 bis 80° entsteht *Methylpikramid*, das mit β-Naphtylamin ein Assoziationsprod., $[C_6H_2(NO_2)_3NHCH_3 + \beta C_{10}H_7NH_2]$, Smp. 132,5 bis 133°, bildet. Das Assoziationsprod. *Pikrylchlorid-α-naphtylamin*, $[C_6H_2(NO_2)_3Cl, C_{10}H_7NO_2]$, erhält man aus Pikrylchlorid und α-Naphtylamin, braune Nadeln, sintert bei 110,5 bis 111,5°, zers. sich bei 180° in Pikryl-α-naphtylamin, Pikrylchlorid und Naphtylaminchlorhydrat. — *op-Dinitrophenylmethylnitrosamin* (II), wie das Trinitroprod. dargestellt, Smp. 83 bis 85°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Eisessig, schwerer in A., wl. in Ä. und P. Ä., geht bei längerem Kochen mit Bzl. teilweise in *Dinitromethylanilin* über; mit einer alkoh. Lsg. von α-Naphtylamin in der Wärme entsteht *Amidoazonaphtalin* und *Dinitromethylanilin*. *p-Nitromethylnitrosamin* (I), nach Angaben von Noelting durch Nitrieren von Nitrosomethylanilin dargestellt, ist gegen Bzl. indifferent; die Nitrogruppe

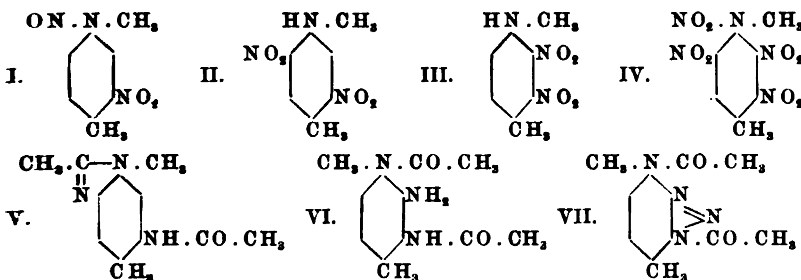
---

[1]) Ber. 11, 845.

wird erst bei längerem Kochen mit α-Naphtylamin in Amylalkohol abgespalten unter Bildung von *p-Nitromethylanilin.* *Stlm.*

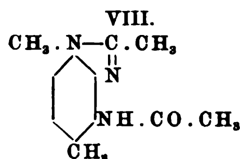
C. Goldschmidt. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin [1]). — Manasse und Lederer haben zuerst beobachtet, daß bei den Phenolen der Formaldehydrest in den Benzolkern tritt unter Bildung von Alkoholen, und zwar tritt der Formaldehyd am liebsten in die p-Stellung zur negativen Gruppe. In der p-Phenolsulfosäure verdrängt er sogar die Sulfogruppe. Bei den aromatischen Amidokörpern ist dieselbe Erscheinung beobachtet worden. So entstehen aus Anilin, Toluidin, Anisidin mit Formaldehyd und Salzsäure p-Anhydroamidobenzylalkohole [2]). In der erwähnten Patentschrift ist angenommen, daß zuerst eine Anlagerung an den Stickstoff stattfindet und eine Chlorverb. entsteht, z. B. aus Anilin $C_6H_5 . NH . CH_2Cl$; diese Verb. scheidet HCl ab und es bleibt ein amorpher, polymerer Anhydro-p-amidokörper zurück. Die Bildung derartiger Körper gelingt auch, wenn ein H-Atom der Amidogruppe durch Alkyle oder Säureradikale ersetzt ist. In dieser Weise hat Vf. aus Säureaniliden derartige Anhydrokörper erhalten. Aus Monomethylanilin wurde der *p-Anhydromonomethylamidobenzylalkohol* erhalten, und zwar durch Einw. von Formaldehyd auf Monomethylanilin in Ggw. von HCl. Schneeweiße, spießige Kristalle, die sich in W. lösen und durch HCl wieder ausfallen. Alkalien fällen aus der Lsg. amorphen weißen *p-Anhydromethylamidobenzylalkohol*, Smp. 196°. Der Körper hat die Konstitution $CH_2 . C_6H_4 . NCH_3$ und ist wahrscheinlich aus der Verb. $C_6H_5N . CH_3 . CH_2 . Cl$ entstanden. *Bsch.*

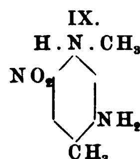
J. Pinnow. Über zwei isomere Dinitromethyl-p-toluidine [3]). — Wird *o-Nitrotolylnitrosamin* (I) gelinde nitriert, so entstehen zwei Dinitroprodd., aus denen nach Abspaltung des Nitrosorestes *β- und γ-Dinitromethyl-p-toluidine* (II und III) gebildet werden. Bei Einw. stärkerer Nitriermittel geben beide dasselbe *Trinitrotolylmethylnitramin* (IV). Vf. beweist die Konstitution für beide Dinitromethyltoluidine dadurch, daß die β-Verb. bei der Reduktion, Acetylierung, Erhitzen mit HCl und nochmaliger Acetylierung das *N-α-2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol* (V) gibt. *γ-Diamidomethyltoluidin* liefert nur ein *Diacetylprod.* (VI), welches mit HNO_2 die *Azimidoverb.* (VII) bildet und daher eine primäre, sekundäre und tertiäre Amidogruppe enthalten muß. Ferner geht es durch Eisessig beim Sieden in ein *Benzimidazol* (VIII) über.

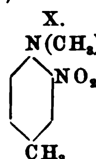


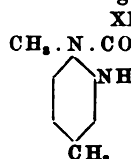
[1]) Chemikerzeit. 24, 284. — [2]) D. R.-P. Nr. 96851. — [3]) J. pr. Chem. [2] 62, 505—522.

Dimethyl-p-toluidin, $CH_3 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, gibt in konz. H_2
bis — 5° durch HNO_3 (D. 1,4) Dinitroprodd., die beim Verd
W. auf Zusatz von weiteren Mengen HNO_3 unter Eliminier
CH_3-Gruppe in *Dinitromethyltolylnitramine* übergehen. Diese
durch Spuren salpetriger Säure eingeleitet. Beim Kochen m
H_2SO_4 und Amylalkohol gehen die Nitramine in *Dinitrometh*
über: $CH_3 . C_6H_4 . N(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3 . C_6H_2(NO_2)_2 . N(CH_3)_2$
$. C_6H_2(NO_2)_2 . N(CH_3)NO_2 \longrightarrow CH_3 . C_6H_2(NO_2)_2NH . CH_3$.
methyltoluidin (II), Smp. 182,5 bis 183,5°. *γ-Dinitromethyltol*
Smp. 158,5 bis 159,5°. Aus *β*-Dinitromethyltoluidin und
Schwefelammon entsteht *2-Amido-5-nitro-4-methyltoluid*
methyl-m-toluylendiamin) (IX), $C_8H_{11}N_3O_2$. Lange braun
glänzende Blättchen aus A., Smp. 168°. *Monoacetylnitro*
toluylendiamin, $C_{10}H_{13}N_3O_3$, aus Nitromethyl-m-toluylendia
Kochen mit Essigsäureanhydrid. Gelbbraune Prismen aus Acet
aus W. Smp. 205,5 bis 207°. *Nitromethyl-m-toluylendiamin*
Pyridinlsg. durch Amylnitrit und HCl *Dinitrodimethyldiamidodi*
toluol, $3(C_{16}H_{19}N_7O_4) 2(C_5H_5N)$. Gelbe, Kristallpyridin e
Tafeln, Smp. 267,5° unter Zers. Geht durch Reduktion in
Lsg. ($Zn + CaCl_2$) in *p-Diamidomethyl-p-toluidin*, ($CH_3 : NH_2$:
$. CH_3 = 1.2.5.4$) über, welches als Acetylprod. *N-α-2-*
3-acetylamidobenzimidazol vom Smp. 235 bis 236° nachgewies
β-Dinitromethyltoluidin geht bei gemäßigter Reduktion in *Diam*
p-toluidin über; bei heftiger Reduktion bildet sich daneben
diamidokresol, das auch aus Diamidomethyl-p-toluidin durch
HCl bei 150° erhältlich ist. Diese Verbb. wurden durch Acet
charakterisiert. *Triacetyldiamidomethyl-p-toluidin*, $C_{14}H_{19}N$
dem rohen Reduktionsprod. durch Essigsäureanhydrid, Natr
und Soda erhalten. Rhomboidische Tafeln aus A. Smp. 25
unter Zers. *Diacetylmethyldiamidokresol*, $C_{12}H_{16}N_2O_3 + H_2O$, a
Weise aus dem Kresol erhalten. Feine, zu Büscheln verzweig









Smp. 151 bis 152°. *m-Nitrodimethyltoluidin* (X) gibt mit
Gew. CrO_3 in kaltem Eisessig *m-Nitromethyltoluidin*, und die
Reduktion und Acetylierung *Diacetylmethyl-α-o-toluy*
$C_{12}H_{16}N_2O_2$ (XI). Sechsseitige Tafeln und kurze Prisme
Smp. 183 bis 184°. *β-Dinitromethylacettoluid* wird gebild
Einw. von Essigsäureanhydrid, dem einige Tropfen kon
zugesetzt sind. Hellgelbe Nadeln aus Pyridin, Smp. 151°.
amidomethyltoluidin, $C_8H_{11}N_3O_2$, bildet sich in sehr geringer
aus *γ*-Dinitrosomethyltoluidin durch alkoh. Schwefelammon
Kälte. Glänzende, fast schwarze Tafeln aus Bzl.-P.Ä., Sm
128°. *γ-Diamido-methyl-p-toluidin*, $C_8H_{13}N_3$, aus *γ*-Dinit
toluidin durch Sn und HCl in der Kälte, daneben entsteht etw
Chlorhydrat, $C_8H_{13}N_3 . 2HCl$. Schräge, an der Spitze abg

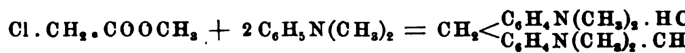
Doppelpyramiden, Smp. 160 bis 161° unter Zers. *Diacetyl-γ-diamidomethyltoluidin*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$ (VI), aus dem Chlorhydrat durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln und flache, schräg abgeschnittene Prismen aus Aceton. Smp. 198 bis 198,5°. Löst sich in verd. HCl und wird durch Basen gefällt. Verliert beim Aufkochen mit Eisessig H_2O und geht über in *N-α-2-Trimethyl-1-acetyl-amidobenzimidazol*, $C_{12}H_{15}ON_3 + H_2O$ (VIII). Letzteres wird durch Na_2CO_3 gefällt. Warzenförmige Nadeln aus A + Ä. Smp. 217 bis 218°. *Methyldiacetylazimidotoluol*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$ (VII), aus γ-Diacetyldiamidomethyltoluidin durch $NaNO_2$ in HCl-Lsg. Feine, weiße Nadeln aus Holzgeist. Smp. 169°. *γ-Dinitromethylbenztoluid*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$, aus γ-Dinitromethyltoluidin durch Benzoylchlorid und trockene Soda. Kurze, sechsseitige Säulen oder Tafeln aus A. Smp. 110,5°. *γ-Dinitromethylacettoluid*, $C_{10}H_{11}O_5N_3$, aus Dinitromethyltoluidin bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. H_2SO_4. Feine, hellgelbe Nadeln, Smp. 90,5°. *Bsch.*

Fritz Noeldechen. Über einige Derivate des Cyklopentadiëns [1]. — Während *Monochlorpentadiën* mit NH_3 nur geringe Mengen der zu erwartenden Base $C_5H_7.NH_2$ liefert, verläuft die Rk. mit Anilin und Piperidin ziemlich glatt. Zur Darst. des *Anilidocyklopentens*, $C_6H_5.NH$ C_5H_7, wurden 285 g Monochlorpentadiën in 777 g Anilin bei Temperaturen unter 10° eingetragen und darauf aus dem Rk.-Prod. mit verd. Essigsäure Anilin und Anilinchlorhydrat von der darin unl. Base getrennt; Sdp.$_{25}$ 152 bis 153°, Sdp.$_{760}$ 260°; unl. in W., in sonstigen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren ll.; wird von konz. H_2SO_4 zers.; absorbiert Brom; *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{13}N.HCl$, Nadeln aus A., Smp. 140 bis 142°; *Platinat*, $(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, gelber Niederschlag, zers. sich bei 140°; *Pikrat*, aus dem Chlorhydrat und Na-Pikratlsg. dargestellt, Smp. 154 bis 155° unter Zers. (aus Bzl.); *Sulfat*, wl. in W., Smp. 197° unter Zers.; *Oxalat*, ll. in A., Smp. 122° unter Zers.; *Acetylanilidocyklopenten*, $C_{13}H_{15}NO$, mittels Essigsäureanhydrid dargestellt, Smp. 128°; ll. in A. und Essigsäure, wl. in W. und Ligroin; *Benzoylamidocyklopenten*, $C_{18}H_{17}NO$, Smp. 76 bis 77°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Ligroin, zers. sich beim Erwärmen mit W.; *Cyklopentenyl-diphenylharnstoff*, $C_{18}H_{18}N_2O$, aus der Base und Phenylisocyanat in äth. Lsg. dargestellt, Smp. 112° (aus A.), ll. in Bzl., wl. in kaltem A. und Ä. *Cyklopentenyldiphenylthioharnstoff*, $C_{18}H_{18}N_2S$, durch Erwärmen der Base in äth. Lsg. mit Phenylsenföl erhältlich, Smp. 130°; wl. in W. und Ä., ll. in heißem A.; *Cyklopentenylphenylhydrazin* (?), $NH_2.N(C_6H_5).C_5H_7$, wurde nur in geringer Menge durch Überführung der Base in Cyklopentenylphenylnitrosoamin und Reduktion desselben mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten; *Chlorhydrat*, Smp. 215 bis 217°. Bei der Reduktion des Anilidocyklopentens mit Na und Amylalkohol entsteht wahrscheinlich eine isomere *Base*, Sdp. 257 bis 262°; *Chlorhydrat*, Smp. 168° unter Zers.; *Platinat*, zers. sich bei 135°. — *Piperidylcyklopenten*, $C_5H_{10}N$ C_5H_7, wurde wie die Anilidoverb. dargestellt. Das salzsaure Piperidin wurde durch Auswaschen des Rk.-Prod. mit W. entfernt; gelbe Fl., Sdp.$_{23}$ 94 bis 96°, Sdp.$_{760}$ 206 bis 207°; zieht CO_2 an, wl. in W., ll. in

[1]) Ber. 33, 3348—3354.

A. und Ä., absorbiert Brom; reagiert heftig mit CH_3J; Säu und Phenylsenföl wirken nicht auf sie ein; *Chlorhydrat*, zers 190°; ll. in A., wl. in Ä.; *Sulfat*, bildet eine zähe, zerfließlic ll. in A., wl. in Ä.

J. Censi. Einwirkung des Chloressigsäuremethyläthers tertiären Basen [1]). — Durch Chlorieren von Essigsäuremethy der Kälte erhielt Vf. den *Chloressigsäuremethyläther* vom S Kondensiert man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. *Dimethylanilin* von $ZnCl_2$ bei 110 bis 120°, so findet Rk. in folgendem Sinne


$$Cl.CH_2.COOCH_3 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CH_2<^{C_6H_4N(CH_3)_2.HC}_{C_6H_4N(CH_3)_2.CH}$$

Durch sd. W. zers. sich Chloressigsäuremethyläther folgend $CH_3.COOCH_2.Cl + H_2O = HCl + CH_3.COOH + CH_2O$.

Roland Scholl und Wilhelm Nörr. Einwirkung von auf Dimethyl- und Diäthylanilin [2]). — Tertiäre aromatisch geben mit Bromcyan *Cyanmonalkylanilin*: $C_6H_5N(R)_2 + BrCN$ $NR(CN) + RBr$. In einer zweiten Phase der Rk. bildet d bromid mit unverändertem tertiären Amin *Trialkylphenylammoni* leichter jedoch bei Methyl- wie bei Äthylbromid. *Dimethylanilin* und Bromcyan (1 Mol.) wirken unter Selbsterwärmung aufeina Nach kurzem Erhitzen auf 100° ist die Rk. beendet. Aus der denen Kristallmasse geht mit Ä. *Methylcyananilid*, $C_8H_8N_2$, Smp. 31 bis 32° aus Chlf. und P.Ä. — Die gleiche Verb. ents aus Monomethylanilin und Bromcyan neben bromwasserstoffsaur methylanilin. — Das in Ä. unl. *Trimethylammoniumbromid* $.(CH_3)_3Br$, wird aus A. in Prismen vom Smp. 213 bis 214° zers. sich bei 240° in Dimethylanilin und Methylbromid. — B digem Erhitzen von Bromcyan mit Diäthylanilin auf 100° b neben einer sehr geringen Menge einer hygroskopischen Ver scheinlich Triäthylphenylammoniumbromid, Bromäthyl, Sdp. *Äthylcyananilid*, $C_9H_{10}N_2$, Sdp. 269 bis 271°.

J. v. Braun. Die Einwirkung von Bromcyan auf primä (II. Mitteilung [3]). — In der ersten Abhandlung [4]) war gezeigt, d cyan auf tertiäre offene Amine in der Weise einwirkt, daß spaltung von Bromalkyl ein disubstituiertes Cyanamid gebil Nunmehr wurden solche Amine, die eine Allyl- oder Isopro enthalten, der Rk. unterworfen. Die Reaktionsintensität dies steht in der Mitte zwischen den Methyl- und Äthylverbb. M Äthyl lassen sich leichter vom Stickstoff trennen als Isopropyl seits Äthyl und Propyl weniger leicht als Allyl. Die Radika sich demnach in bezug auf die Haftbarkeit am Stickstoff Allyl, Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl. *Diisopropylanilin* re BrCN unter Bildung von *Phenylisopropylcyanamid*, $C_{10}H_{12}N_2$, Propylen und bromwasserstoffsaurem Diisopropylanilin, Smp. 1 *pylisopropylanilin*, $C_{12}H_{19}N$, Sdp. 216 bis 217°, reagiert analo *isopropylanilin*, $C_{11}H_{17}N$, Sdp. 214 bis 215°, aus Äthylanilin

---

[1]) Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 311—313; Ref. Chem. Centr. — [2]) Ber. 33, 1550—1554. — [3]) Daselbst, S. 2728—2734. — [4]) Daselb siehe diesen JB., S. 854.

yljodid dargestellt, reagiert mit BrCN träge unter Bildung von *ropylphenylcyanamid*, Sdp. 25°, und Bromäthyl. *Methylisopropyl-n*, $C_{10}H_{15}N$, aus Isopropylanilin und CH_3J, Sdp. 212 bis 213°, rea- leichter unter Bildung des gleichen Cyanamids und Brommethyls. *ylallylanilin*, $C_{10}H_{13}N$, aus CH_3J und Allylanilin oder Allyljodid Methylanilin dargestellt, Sdp. 214 bis 216°, reagiert mit BrCN heftig unter Bildung von Allylbromid und *Methylphenylcyanamid*, 30°. Aus *Allyläthylanilin* werden Allylbromid und *Äthylphenyl-amid*, aus Allyldipropylamin Allylbromid und *Dipropylcyanamid* ten. *Allylisopropylanilin*, $C_{12}H_{17}N$, Sdp. 223 bis 227°, aus Iso-ylanilin und Allyljodid erhalten, liefert *Isopropylphenylcyanamid* bromwasserstoffsaures Allylisopropylanilin. *Stlm.*

J. v. Braun. Berichtigung [1]). — Vf. teilt mit, daß das in seiner ndlung (vgl. vorstehendes Referat) als neu beschriebene *Methyl-anilin* bereits von Wedekind [2]) dargestellt ist und die Darst. des *äthylanilins* von dem gleichen Autor [3]) früher beschrieben ist. *Stlm.*

Franz Sachs. Über Kondensationen von aromatischen Nitroso-ndungen mit Methylenderivaten [4]). — Wie früher von Paul Ehr- und dem Vf. [5]) nachgewiesen, entstehen aus Nitrosoverbb. und ylenderivaten von saurem Charakter Azomethinfarbstoffe:



$$..._2NC_6H_4.NO + R^1CH_2.R^2 = Alph._2.N.C_6H_4.N:C.(R^1)(R^2) + H_2O.$$

b. der gleichen Art sind von Vogtherr [6]) aus verschiedenen Aminen Ketonen oder Aldehyden dargestellt. Je nach der Acidität der ylenwasserstoffatome findet die Kondensation leichter oder schwerer . Stark saure Methylenverbb. (NO_2 und CN-Gruppen enthaltend) ieren schon ohne Kondensationsmittel; schwächer saure Verbb. zylamid, Cyanessigester, Cyanacetamid und andere) kondensieren auf Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat; bei Malonester ist gw. von KCN, bei Diphenylmethanderivaten freies Alkali erforder- Endlich gibt es noch Methylenverbb., die sich erst in Form ihrer Salze in Rk. bringen lassen. Diese Beobachtungen sind ein neuer is für die Henrichsche Theorie [7]) über die negative Natur un-tigter Atomgruppen. Auch bei den Farbeigenschaften tritt der uß der Cyangruppe hervor. Während das Kondensationsprod. mit essigester Wolle und Seide nicht färbt, gibt dasjenige mit Cyanamid rote, das mit Malonitril rosa Färbungen. Verd. Mineralsäuren en die Kondensationsprodd. in *Keton* und *Dialphylphenyldiamin:*

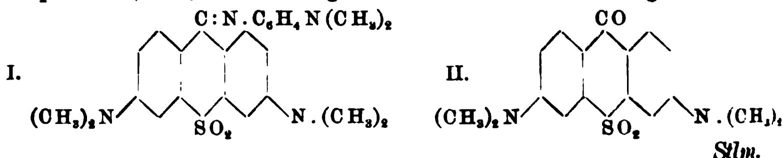


$$...h._2N.C_6H_4.N:C(R^1)(R^2) + H_2O = Alph._2.C_6H_4.NH_2 + R^1.CO.R^2.$$

rtige Verbb. werden durch Einleiten von HCl in die Bzl.- oder -Lsg. erhalten; mit Hydroxylaminchlorhydrat spalten sie sich in e und Oxime; ähnlich scheinen Anilin- und Phenylhydrazinchlor-at zu wirken. Wird in eine Bzl.-Lsg. des (l. c.) beschriebenen *4-Di-amidophenyl-μ-cyan-azomethinphenyls*, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N:C.(CN)$ H_5, trockene HCl eingeleitet, so scheidet sich ein gelblich-weißer

[1]) Ber. 33, 2965. — [2]) Ber. 32, 524; vgl. JB. f. 1899, S. 1533. — [3]) Zur ochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig, Veit u. Co., S. 28. — r. 33, 959—966. — [5]) Ber. 32, 2341; vgl. JB. f. 1899, S. 1547. — [6]) Ber. 35; vgl. JB. f. 1892, S. 1583. — [7]) Ber. 31, 2103; 32, 668; vgl. JB. f. S. 1076; f. 1899, S. 1061.

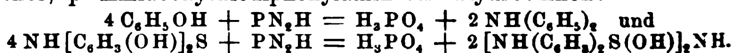
Niederschlag aus, Smp. 172° unter Zers.; gießt man eine Chlf.-Lsg. desselben auf Filtrierpapier, so wird der Farbstoff regeneriert. Die mit Hydroxylaminchlorhydrat gekochte alkoh. Lsg. des Azomethins scheidet auf Zusatz von W. das Oxim des Benzoylcyamids, $C_8H_6ON_2$, Smp. 129°, aus. — *4-Diäthylamidophenyl-μ-cyan-azomethin-4-nitrophenyl* [1]), $(C_2H_5)_2N C_6H_4.N:C(CN)C_6H_4.NO_2$, verhält sich gegen HCl wie die vorige Verb. — Nitrosodimethylanilin und Malonitril reagieren in alkoh. Lsg. unter Bildung von *4-Dimethylamidophenyl-μ-cyan-azomethin-carbonsäurenitril*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CN)_2$; bronzefarbene Kristalle, Smp. 167°; unl. in P.Ä., W., l. in Aceton, Chlf. Bei längerem Erhitzen mit H_2SO_4 entsteht CO_2, HCN und Dimethylphenylendiamin. — Die entsprechende *Diäthylverb.*, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N:C(CN)_2$, Smp. 114°, wird in gleicher Weise wie die Methylverb. erhalten. — Nitrosodimethylanilin und Cyanacetamid kondensieren sich mit Na_2CO_3 in alkoh. Lsg. zu *4-Dimethylamidophenyl-μ-cyan-azomethin-carbonsäureamid*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CN)(CO.NH_2)$, rosenrote Nadeln, Smp. 220 bis 221°. Die entsprechende *Diäthylverb.* bildet violettrosa Kristalle, Smp. 165 bis 166°; wl. in A. — Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon kondensieren sich in sd. alkoh. NaOH zu dem Kondensationsprod. der Formel I, aus der durch Säurespaltung leicht *Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon* (II) (Sulfon des Michlerschen Ketons) entsteht; grünlichgelber Niederschlag, Smp. 317° (korr.), unl. in Ligroin, Ä., Bzl., wl. in Eisessig, ll. in Chlf.



Stlm.

Dahl u. Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung zweier Derivate des Diphenylamins. [D. R.-P. Nr. 106511] [2]). — Durch Einw. von H_2SO_4 auf Diphenylamin bei 70 bis 120° erhält man ein Gemenge eines schwefelfreien und eines schwefelhaltigen Derivates des Diphenylamins. Der schwefelfreie Körper kristallisiert aus Toluol in weißen Blättchen, Smp. 242°, während der schwefelhaltige, zufolge seiner geringen Löslichkeit in Lösungsmitteln noch nicht rein dargestellt, bei 260° schm. Beide Prodd. sind schwach basischer Natur und sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Diphenylaminderivaten. [D. R.-P. Nr. 106823] [3]). — Man erhält *Diphenylaminderivate* durch Einw. von Phospham auf Dioxyverbb. bzw. Gemische von solchen mit Oxyverbb. des Benzols, Diphenylamins oder Thiodiphenylamins bei 200 bis 250°. In Verwendung kamen: Hydrochinon, p-Dioxydiphenylamin, p-Dioxythiodiphenylamin, Gemische von p-Dioxythiodiphenylamin und p-Amidooxythiodiphenylamin, p-Dioxythiodiphenylamin und Hydrochinon, p-Dioxythiodiphenylamin und Amidophenol, p-Amidooxythiodiphenylamin und Hydrochinon:



$$4\,C_6H_5OH + PN_2H = H_3PO_4 + 2\,NH(C_6H_5)_2 \quad \text{und}$$
$$4\,NH[C_6H_3(OH)]_2S + PN_2H = H_3PO_4 + 2\,[NH(C_6H_3)_2S(OH)]_2NH.$$

[1]) Ber. 32, 2346; vgl. JB. f. 1899, S. 1547. — [2]) Patentbl. 21, 29. — [3]) Daselbst, S. 75.

)ie erhaltenen Prodd. sind — mit Ausnahme des Diphenylamins und -Dioxydiphenylamins — Leukoverbb., die durch den O der Luft in .sg. (Kochen) oder auf vegetabilischen Fasern in Farbstoffe übergeführt rerden können. Sie verhalten sich im allgemeinen wie die Leuko-ndamine und Leukoindophenole. Alle Hydroxyl- und Hydroxylamido-ruppen enthaltenden Leukoverbb. sind in Alkalien und S-Alkalien ll.; ie Amidoleukoverbb. sind nur in den S-Alkalien und Säuren l. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. 'erfahren zur Darstellung von p-Oxy-p^1-amido-o^1-oxydiphenylamin aus -Oxy-p^1-amidodiphenylamin-o^1-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 111891][1]). — n der *Oxyamidodiphenylaminsulfosäure* kann durch Schmelzen mit lkalien die Sulfogruppe leicht durch OH ersetzt werden. Man erhält ie p-Oxy-p-amidodiphenyl-amin-o-sulfosäure durch Erhitzen von p-Nitro-hlorbenzolsulfosäure mit p-Amidophenol und Natriumacetat und Reduk-ion der erhaltenen *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure.* Das neue p-Oxy-'-amido-o-oxydiphenylamin gibt, mit S und Schwefelalkalien ver-chmolzen, je nach der angewendeten Temperatur einen blauen oder chwarzen Farbstoff. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. 'erfahren zur Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen. [D. R.-P. r. 109498][2]). — Anhydroformaldehydverbb. primärer aromatischer mine vereinigen sich mit Phenolen zu *Oxybenzylanilin* und seinen lomologen. Bei Anwendung eines Kondensationsmittels ($ZnCl_2$ oder lkaliphenolat) findet die Kondensation langsam schon in der Kälte tatt, ohne Kondensationsmittel beim Erwärmen auf dem Wasser-ade. *Oett.*

E. Bamberger und J. Müller. Über eine neue Bildungsweise er Isodiazotate[3]). — In den einleitenden Bemerkungen von E. Bam-erger wird der derzeitige Stand der Diazofrage in folgende Leitsätze usammengefaßt: 1. Die in saurer Lsg. aus primären aromatischen minen erhältlichen Diazotierungsprodd. sind Diazoniumsalze der Formel
r.N.An
 ||| (An = Anion). 2. Die aus letzteren durch Behandlung
N
it Alkalien hervorgehenden „normalen" Diazotate RN_2OMe leiten ch nicht von dem nur in Lsg. bekannten und sich rasch umlagernden
R.N.OH
iazoniumhydroxyd ||| , sondern von einem Isomeren desselben
N
, welches eine äußerst schwache Säure unbekannter Konstitution ist öglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, ist, daß in derselben ein iazohydrat der Formel Ar.N:N.OH vorliegt. 3. Die als „Isodiazo-te" bezeichneten Umlagerungsprodd. der unter 2. genannten Salze itsprechen dem Symbol RN:N.OMe; denselben liegen die im all-emeinen nicht existenzfähigen „Isodiazohydroxyde", Ar.N:N.OH, zu-unde. Die letzteren lagern sich zumeist so schnell in die Nitrosamine, r.NH.NO, um, daß gewöhnlich nur diese bei der Zers. der Isodiazo-te durch Säuren erhalten werden. Vff. beabsichtigten, die Beziehungen vischen Nitrosaminen und Isodiazoverbb. sicherer, als dies bisher durch

[1]) Patentbl. 21, 956. — [2]) Daselbst, S. 568. — [3]) Ann. Chem. 313, 97—128.

Anwendung schmelzenden Kalis möglich war, nachzuweisen. I
lang durch Benutzung oxybenzylierter Arylnitrosokörper. Di
Formel Ar.N(NO)CH_2.C_6H_4.OH entsprechenden Körper werde
durch sehr verd. Ätzlauge unter Abspaltung von Oxybenzylalko
Bildung von *Isodiazotaten* verseift: Ar.N(NO).CH_2.C_6H_4.OH
= Ar.N:NOK + C_6H_4(OH)CH_2.OH. Bedingung für das Eintr
Rk. ist, daß sich das Hydroxyl in o- oder p-Stellung zur m
haltigen Seitenkette befindet. Eine theoretische Verwertung di
für die Annahme, daß die Isodiazotate auf Grund derselben als
aminsalze anzusprechen seien, halten die Vff. für ungeeignet. —
mentelles. o-Oxybenzylphenylnitrosamin, C_6H_4.(OH).CH_2N(NC
aus o-Oxybenzylanilin (Smp. 112,5 bis 113°) und $NaNO_2$ in schwef
Lsg. Hellgelbe, fast farblose Prismen aus Holzgeist. Smp. 131,
Zn-Staub in essigsaurer Lsg. bei 30 bis 40° entsteht *as-o-Oxybenzy*
hydrazin, C_6H_4(OH)CH_2.N(NH_2)C_6H_5, welches sich in Gestalt
183 bis 183,5° schm. *m-Nitrobenzylidenverb.* isolieren läßt. Dur
NaOH tritt in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen Ve
ein nach der Gleichung: C_6H_4(OH).CH_2N(NO)C_6H_5 + NaOH
.N_2.ONa + C_6H_4(OH)CH_2.OH. Hierbei entsteht aber Isodiazo
nicht das normale. *p-Oxybenzylphenylnitrosamin.* Das durch Re
von p-Oxybenzylidenanilin erhaltene, von Emmerich als krist
beschriebene p-Oxybenzylanilin (Smp. 208°) konnten Vff. nur
öligem oder halbfestem Zustande erhalten. Dagegen gelang es,
Emmerich als Öl bezeichnete Nitrosamin kristallinisch zu bel
Weißgelbe Nädelchen aus Ligroin oder strohgelbe Prismen aus
120°. Die Verseifung mit Ätzlauge ergab auch in diesem F
Isodiazotat. m-Oxybenzaldehyd und Anilin kondensieren sich
von W. schon bei 35 bis 40° zu *m-Oxybenzylidenanilin*, C_6H_4(
:NC_6H_5. Diamantglänzende Tafeln oder Prismen aus Bzl. Sr
bis 91°. Wird durch NaHg in alkoh. Lsg. zu *m-Oxybenz*
C_6H_4(OH)CH_2.NH.C_6H_5, red. Prismen aus verd. A. Smp.
104°. Die Darst. von *m-Oxybenzylphenylnitrosamin* kann ge
ohne daß das Oxybenzylanilin vor der Nitrosierung abgeschied
Fast farblose, schwach gelb gefärbte, warzenförmige Nadeln
Smp. 87,5 bis 88°. Die Einw. von verd. Ätzlauge auf das Nit
führt *nicht* zur Bildung von Isodiazotat. *o-Oxybenzyl-p-tolylnit*
C_6H_4(OH).CH_2.N(NO).C_6H_4.CH_3[p], aus o-Oxybenzyl-p-
(Smp. 119,5°) und $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg. Fast farblose, platt
chen aus verd. Essigsäure. Smp. 74,5 bis 75°. *o-Chlorbenzy*
nitrosamin, C_6H_4.Cl.CH_2.N(NO)C_6H_5. — o-Chlorbenzaldeh
Anilin bilden leicht *o-Chlorbenzylidenanilin*, C_6H_4.Cl.CH:
(gelbes Öl). In alkoh. Lsg. mittels NaHg geht dieses in *o-Chlo*
anilin über. Schwach olivengrün gefärbtes, stark lichtbrechendes
bei 186 bis 187° schm. *Chlorhydrat* des letzteren gibt mit
o-Chlorbenzylphenylnitrosamin. Hellgelbe, glänzende Blättchen
Smp. 53,5°. *o-Nitrobenzylphenylnitrosamin*, aus o-Nitrobenzyl
essigsaurer Lsg. durch nitrose Gase erhältlich, Smp. 80,5 bis 81°.
benzylphenylnitrosamin wird analog der o-Verb. hergestellt. Gell
chen oder Nadeln, Smp. 75,5 bis 76°. *Nitrosoacetanilid* liefert
Verseifung normales Diazotat neben wenig Isodiazotat; letzteres

durch Umlagerung aus dem ersteren zu entstehen, so daß das normale Diazotat das primäre und ausschließliche Prod. bei der Verseifung zu sein scheint. *Bsch.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen. [D. R.-P. Nr. 109608] [1]). — *o-* bzw. *p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren* bzw. deren Homologe erhält man durch Einw. von o- oder p-Nitrobenzylchlorid auf die Sulfosäuren des Anilins und seiner Homologen in Ggw. von fixen, kohlensauren und essigsauren Alkalien oder Erdalkalien in wäss. Lsg. Dieselben dienen als Ausgangsmaterial für o- und Nitrobenzaldehyd (Patent Nr. 93539 [2]). *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren und deren Homologen. [D. R.-P. Nr. 111210] [3]). — Man erhält *o-* oder *p-Nitrobenzylanilinsulfosäure* in Form ihres Alkalisalzes durch Einw. einer Anilinsulfosäure oder eines Homologen derselben auf das Einw.-Prod. von Cl oder Br auf o- oder p-Nitrotoluol [4]). *Oett.*

C. Loring Jackson und R. W. Fuller. Mitteilung über die Konstitution des Di-p-brombenzylcyanamids [5]). — Vf. führte das Ag-Salz des Cyanamids in das *Di-p-brombenzylcyanamid* über und bestimmte die Konstitution dieses Körpers. Theoretisch kann nämlich ein aus dem Ag-Salz des Cyanamids resultierendes Dialkylcyanamid eine der beiden Formeln: R—N=C=N—R oder R_2=N—CN haben. Da aber das *Di-p-brombenzylcyanamid* beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 nach der Gleichung: $(C_6H_4BrCH_2)_2NCN + 2H_2O = (C_6H_4BrCH_2)_2NH + NH_3 + CO_2$ in *Di-p-brombenzylamin*, NH_3 und CO_2 gespalten wird, so ergibt sich daraus, daß es ein wahres Cyanamidderivat und kein solches des Carbodiimides ist. Über die Konstitution des Cyanamids oder seines Ag-Salzes erhält man hierdurch aber keinen Aufschluß, da sich die Bildung des Di-p-brombenzylcyanamids auch aus einem Ag-Salz mit einer Carbodiimidformel ableiten läßt. *Di-p-brombenzylcyanamid*, $(C_6H_4BrCH_2)_2NCN$, aus Ag_2NCN mit p-Brombenzylbromid, weiße Kristallschuppen, ll. in Bzl., Chlf. und Methyl- oder Äthylalkohol; schwer l. in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Ä., CS_2, W., fast unl. in Ligroin, Smp. 133°. *Di-p-brombenzylamin*, $(C_6H_4BrCH_2)_2NH$, Smp. 50°. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β-Dinaphtylamin und dessen Derivaten. [D. R.-P. Nr. 114974] [6]). — Durch Einw. von SO_2 oder deren Salzen auf β-Naphtylamin oder dessen Derivate erhält man *β-Dinaphtylamin* oder dessen Abkömmlinge. So erhält man durch Erhitzen einer wäss. Lsg. von β_1-naphtylamin-β_4-monosulfosaurem Na mit $NaHSO_3$-Lsg. (40° B) auf ungefähr 100° C das Na-Salz der *β-Dinaphtylamindisulfosäure*. — Die so hergestellten Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

E. Wedekind. Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs [7]). — Die Versuche des Vfs. erstrecken sich hauptsächlich auf aromatische

---

[1]) Patentbl. 21, 664. — [2]) Daselbst 18, 591; vgl. JB. f. 1897, S. 106. — [3]) Patentbl. 21, 868. — [4]) Daselbst, S. 664; vgl. auch Patent Nr. 109608. — [5]) Amer. Chem. J. 23, 494—500. — [6]) Patentbl. 21, 1475. — [7]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 103—108; Ref. Chem. Centr. 71, II, 555—556.

und ringförmige Ammoniumbasen. Die Additionserscheinu nicht so sehr abhängig vom Gew. der Moll., als von der ve artigen Konstitution und Raumerfüllung. Verzweigungen d stoffketten, sowie der stark negative Charakter der Phenylgrup störend, und ist die Ggw. mehrerer negativer Radikale der die Unbeständigkeit gewisser aromatischer Ammoniumsalze Nichtbeständigkeit quaternärer Diphenylammoniumsalze, da der N ungern zwei negative Radikale aufnimmt. Reaktionsbesch wirken die Doppelbindung im Allyl, sowie die Substitution de im Äthyl durch das Phenyl. Andererseits spielen die Alk anscheinend eine verschiedene Rolle, je nachdem sie sich fertig tertiären Amin vorfinden oder erst an ein solches addier Erst in dem Moment, wo das neue System fertig gebildet ist, alle Komponenten wieder gleichwertig, und der Unterschied nur in den Ausbeuten. Es wurden Versuche angestellt, u dingungen zu studieren, unter denen inaktive Stereoisomere fähig sind, und zwar wurde hierfür das *Phenylmethylallylbenzyla hydroxyd*, $N(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5CH_2)OH$, gewählt, desse zwei stereoisomeren Reihen auftreten, die sich lediglich Reihenfolge der eingeführten Radikale unterscheiden. Wä Additionsprod. von Allyljodid an Methylbenzylanilin identis dem von Benzyljodid und Allylmethylanilin, war die Kombinati jodid + Benzylanilin davon verschieden, und es gelang nicht Kombination in die andere überzuführen. Vf. kommt zu de Der Stickstoff ist in allen Verbb. fünfwertig, vermag aber nich Erscheinungsform sämtliche Valenzen zu äußern, da die Sch bahnen bereits vorhandener Radikale auf die Annäherung Atomgruppen hindernd wirken.

Emil Fischer und Adolf Windaus. Über die Bil quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des — A. W. Hofmann hat bereits darauf aufmerksam gemacht stituierte Amidobenzole nur sehr schwierig oder gar nicht terti bilden. Vff. haben den Einfluß der Substituenten auf die Fähi die Geschwindigkeit der Methylierung untersucht, ähnlich wi der Esterbildung aromatischer Säuren geschehen ist. Untersuc die 6 bekannten *Xylidine*, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$. Von dem v-Ort ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3$), und s-Metaxylidin, ($NH_2$: $= 1:3:5$), sind quaternäre Ammoniumverbb. bereits darges der Prüfung der anderen 4 Xylidine wurde gefunden, daß nu xylidin, ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1:2:6$), keine quaternäre Base bi in o-Stellung zur Amidogruppe befindliche Methylgruppen also die Bildung quaternärer Basen. So ist auch das Me Pentamethylamidobenzol nicht in die Ammoniumbase überführ stärker ist der Einfluß kohlenstoffreicherer Alkyle. So bi Friedländer[2]) v-m-Xylidin verhältnismäßig schwer die te äthylverb., und nach Effront[3]) ist Isobutyltoluidin, (CH_3 : N : 1 : 2 : 3), gegen CH_3J indifferent. Auch die Nachbarschaft eine

[1]) Ber. 33, 345—352. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 645; vgl. J S. 1606. — [3]) Ber. 17, 2317; vgl. JB. f. 1884, S. 734.

verlangsamt die Bildung der quaternären Base. Die Xylidine nach dem Verfahren von Noelting [1]) mit Jodmethyl in Sodalsg. rt. *as-m-Xylidin:* Die tertiäre Base, durch Dest. des Am-ydroxyds dargestellt, Sdp. 203°, verbindet sich bei gewöhn-mperatur langsam, schneller bei 100° mit CH_3J zu dem quater-odid, Tafeln aus A., Smp. 186°. Chlorid, hygroskopische Kri-t-Salz, wl. in heißem W. *p-Xylidin:* Das quaternäre Jodid bildet rismen, zers. sich bei 215 bis 218°; wl. in A.; Chloroplatinat, ißem W. *as-o-Xylidin:* wird leichter methyliert, da die o-Stel-rei sind. Das quaternäre Jodid bildet farblose Prismen, Smp. 237° (korr. 240 bis 242°) unter Zers. in CH_3J und die tertiäre dp. 232°, wl. in W.; Chloroplatinat, schwer lösliche Blättchen. *lidin:* nach Busch [2]) rein dargestellt, liefert, nach Noelting rt, neben etwas sekundärer die tertiäre Base, die mit CH_3J iter in Rk. tritt. *Stlm.*

il Fischer und Adolf Windaus. Über die Bildung quater-mmoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Ani-– Der Einfluß der Substituenten auf die Methylierung aro-r Basen wurde weiter an drei Bromtoluidinen (1 : 2 : 5 = CH_3 r bzw. 1 : 3 : 6 bzw. 1 : 4 : 3) und drei Bromxylidinen (1 : 4 : 2 : 5 $CH_3 : NH_2$: Br bzw. 1 : 3 : 4 : 6 bzw. 1 : 3 : 4 : 5) untersucht, und sich, daß nur das o,o-substituierte Amin (Dimethyl-1,3-amino-5-benzol) nicht die Fähigkeit hat, bei erschöpfender Behandlung J ein quaternäres Ammoniumjodid zu bilden. Zwecks Methy-wurde die Base mit CH_3J und Na_2CO_3 in W. gekocht und das ultierende Basengemisch (vorwiegend tertiäre Base) darauf mit nd MgO im geschlossenen Rohr 20 Stdn. auf 100° erhitzt. — Vaschen mit Ä. und Kristallisation aus Chlf. oder Fällen der g. mit NaOH wird das quaternäre Jodid rein erhalten. Bei hyl-1-amino-3-brom-6-benzol, welches im Gegensatz zu den Basen beide o-Stellungen zur NH_2-Gruppe unbesetzt hat, e Methylierung zum quaternären Ammoniumjodid schon nach igem Kochen mit CH_3J und Na_2CO_3 in wäss. Lsg. statt. *Methyl-ylammoniumjodid-2-brom-5-benzol*, $C_{10}H_{15}NBrJ$, kristallisiert n Nadeln; zers. sich bei 178° (korr. 180,5°); *Methyl-1-trimethyl-mjodid-3-brom-6-benzol*, wl. in kaltem W.; zers. sich bei 176 (korr. 178 bis 179°); *Methyl-1-trimethylammoniumjodid-4-brom-*, zers. sich bei 189 bis 192° (korr. 192 bis 195°); *Dimethyl-ethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol*, $C_{11}H_{17}NBrJ$, Blättchen ers. sich bei 188° (korr. 191°); *Dimethyl-1,3-trimethylammonium-brom-6-benzol*, wl. in W. und A.; zers. sich bei 200 bis 201° 1 bis 202°). Die bei erschöpfender Methylierung von Dimethyl-ethylamino-4-brom-5-benzol entstehende *tertiäre Base* ist ein $_{59}$ 246 bis 247°. *Platinat*, $C_{20}H_{30}Br_2N_2PtCl_6$, gelbrote Spieße, altem W. Die Bromierung der aromatischen Amine geschieht n, indem man das gepulverte Chlorhydrat in konz. HCl suspen-

---

er. **24**, 563; vgl. JB. f. 1892, S. 2929. — [2]) Ber. **32**, 1008; vgl. JB. S. 1559. — [3]) Ber. **33**, 1967—1975; vgl. auch Ber. **33**, 345; vor-Referat.

diert und unter Kühlung Br zufließen läßt. Dabei scheiden sich Verbb. aus, die wahrscheinlich am Stickstoff bromiert sind beim Erwärmen leicht in die kernsubstituierten Verbb. umlag wurde aus as-m-Xylidin *Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzol*, C erhalten, Prismen aus Ligroin, Smp. 46 bis 47°; *Acetverb.*, Sm durch Abbau zu einem Bromxylol, Sdp. 204°, und Umwan Mesitylensäure mit Hilfe von Chlorkohlensäureester wurde die tution festgelegt. Die Bromierung des v-m-Xylidins führte zu *1,3-amino-2-brombenzol*, $C_8H_{10}NBr$, Prismen aus Ligroin, Sm 50°; *Acetverb.*, Smp. 194°. Die Stellung des Br-Atoms konnte voller Sicherheit ermittelt werden. Durch Bromieren von Mesidi *Trimethyl-1,3,5-amino-2-brom-4-benzol*, $C_9H_{12}NBr$, erhalten; Ta Ligroin, Smp. 39°. Bei der Bromierung von p-Xylidin und Toluidinen in Ggw. von konz. HCl entstehen im wesentlichen h bromte Prodd. Zur Darst. des *Monobrom-p-xylidins*, $C_8H_{10}N$ eine Lsg. der Formylverb. in Eisessig unter Kühlung mit Br essig gelöst, versetzt und die gebromte Formylverb. (Smp. 148°) verseift; Nadeln, Smp. 96° aus Ligroin, l. in A., Ä. und Bzl.

Anilidosäuren. Anilide.

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. Notizen über einig und Aniline [1]). — *o-Chlorformanilid*, $C_6H_4Cl.NH.CHO$, läßt si neunstündiges Kochen von o-Chloranilin mit 90%iger Amei darstellen. Plättchen aus Ligroin, Smp. 77°, ll. in den üblic ventien. — *o-Chlorbenzanilid*, $C_6H_4Cl.NH.CO.C_6H_5$, nach Sc Baumann aus Chloranilin dargestellt; Nadeln; Smp. 99°, ll organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; unl. in W. — *o-B anilid*, $C_6H_4Br.NH.CHO$; Smp. 87°. — *3,5-Dibromformanilid*, .NH.CHO, Nadeln aus A., Smp. 100°; in allen Lösungsmitte Ligroin ll. — *3,5-Dibromacetanilid*, $C_6H_3Br_2.NH.CO.CH_3$, aus anilin und Acetanhydrid, Nadeln aus A., Smp. 231°; wl. in Bzl. — *3,5-Dibrombenzanilid*, $C_6H_3Br_2.NH.CO.C_6H_5$; Prisme Smp. 169°. — *2-Brom-4-chloranilin*, $C_6H_3Cl.Br.NH_2$, durch E des Anilids mit H_2SO_4 erhalten, Smp. 69°; $Sdp._{20}$ 127°, l. in Li *2-Brom-4-chloracetanilid*, $C_6H_3ClBr.NH.CO.CH_3$, entsteht tramol. Umlagerung von Acetylbromamino-4-chlorbenzol, rh Kristalle aus A., Smp. 137°; ll. in Chlf., Bzl. — *2-Chlor-4- anilid*, $C_6H_3ClBr.NH.CO.CH_3$, bildet sich aus Acetylchloramino benzol, Smp. 151°; bei der Hydrolyse entsteht 2-Chlor-4-br $C_6H_5N.Cl.Br$, Smp. 73°. — *2-Brom-4-nitroacetanilid*, C_6H_3 .NH.CO.CH_3, durch Erhitzen von 2-Brom-4-nitro-anilin mit E und Acetylchlorid darstellbar, Prismen, Smp. 129°; ll. in den org Solventien. — *2,6-Dibrom-4-nitroacetanilid*, $C_6H_2Br_2(NO_2)NH$ analog dargestellt; Prismen, Smp. 234°, in kalten Solventie Das von Noelting, Grandmougin und Michel [2]) beschrieben *acetylderivat* des *2,6-Dibrom-4-nitroanilins*, Smp. 135°, ist

[1]) Ber. 33, 2396—2400. — [2]) Ber. 25, 3337; vgl. JB. f. 1892,

d.; es wurde durch Erhitzen von 2,6-Dibrom-4-nitroanilin mit drid dargestellt. — *2,6-Dichlor-4-nitrodiacetanilid*, $C_6H_2Cl_2NO_2$ $CH_3)_2$, Nadeln aus A., Smp. 140°; ll. in den organischen Sol- — *3,5-Dibrom-o-acettoluid*, $C_6H_2(CH_3)Br_2.NH.CO.CH_3$, durch ıng von o-Acetylbromamino-3-bromtoluol oder 3,5-Dibrom- und Acetylchlorid erhältlich, Nadeln, Smp. 205°; ll. in den or- Solventien außer Ligroin. — *4-Brom-1-formnaphtalid*, $C_{10}H_6Br$ O, bildet sich aus α-Formnaphtalid mit Kaliumhypobromit adeln aus Chlf. oder Bzl., Smp. 102°. *Stlm.*

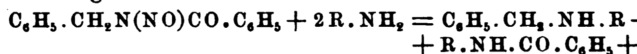
). Chattaway und K. J. P. Orton. Substituierte Stickstoff- und ihre Beziehung zur Substitution von Halogen in Aniliden inen. II. Teil. Die Trichlorphenylacylstickstoffchloride [1]). — n kürzlich gezeigt, daß die Substitution von Cl und Br im cet- und Benzanilid nicht ein direkter Prozeß ist, sondern daß chloride und -bromide intermediär gebildet werden, welche dann . Umlagerung unterliegen. Der Grad der Schwierigkeit, mit der gerung dieser Stickstoffchloride und -bromide vonstatten geht, t der relativen Schwierigkeit, mit der die Umwandlungsprodd. ekte Einw. von Halogen erhalten werden. Die Darst. der be- en Verbb. wird bewirkt durch Zusatz eines kleinen Überschusses kalk- oder Kaliumhypochloridlsg. zu einer Lsg. des Chloranilids. *richlorphenylformylstickstoffchlorid*, $C_6H_2Cl_3.NCl.CHO$, weiße die von Domen begrenzt werden. Smp. 78°. *2,4,6-Trichlor- tylstickstoffchlorid*, $C_6H_2Cl_3NCl.CO.CH_3$, weiße, würfelähnliche Smp. 74°. *2,4,6-Trichlorphenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_2Cl_3$ C_6H_5, dicke, weiße Prismen, die in Pyramiden enden, Smp. 89°. *enylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_4ClNClCOC_6H_5$, kurze, weiße die in Dome enden, Smp. 79,5°. Allen diesen Verbb. sind die Stickstoffhalogenverbb. eigen. *Bsch.*

Grothe. Über die Anilide von Alkylsulfonessigsäuren [2]). — innt die *Anilide der Phenyl-* und *Tolylsulfonessigsäure* durch n alkylsulfinsaurem Na auf die Chloracetylanilide. Um die eser Verbb. zu studieren, wurde eine Anzahl chloracetylierter n der aromatischen Reihe dargestellt, und zwar durch Mischen mit den chloressigsauren Amidoverbb. $RNH_2 + CH_2ClCOOH$ $RNH.CO.CH_2.Cl$ (ausgenommen Methylanilin). Zur Darst. Mengen läßt man jedoch besser Chloracetylchlorid unter guter auf den Amidokörper einwirken. *Chloracet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)$ H_2Cl, Nadeln, Smp. 164°. *Chloracet-o-as-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2$ CH_2Cl, Nadeln, Smp. 109°. *Chloracet-p-xylidid*, seideglänzende Smp. 153°. *Chloracet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCO.CH_2$ zende Nadeln, Smp. 148°. *Chloracetmethylanilid*, durch Einw. acetylchlorid auf Methylanilin erhalten, $C_6H_5N(CH_3)CO.CH_2Cl$, Smp. 70°. *Einwirkung von benzolsulfinsaurem und p-toluol- rem Salz auf Chloracetanilide.* Die Rk. verläuft (in alkoh. Lsg.) Gleichung: $C_6H_5NH.CO.CH_2.Cl + RSO_2Na = C_6H_5NH.CO$ $_2R + NaCl$. Das Anilid scheidet sich in den meisten Fällen trierten Lsg. kristallinisch aus. *Phenylsulfonacetanilid*, C_6H_5NH

nem. Soc. J. 77, 134—137. — [2]) Arch. Pharm. 238, 587—600.

$.COCH_2SO_2C_6H_5$, glänzende Nadeln, Smp. 142°. *p-Tolylsulfona*
$C_6H_5.NHCOCH_2SO_2C_6H_4(CH_3)$, Smp. 168°. *Phenylsulfonacet-*
$C_6H_4(CH_3)NH.COCH_2SO_2C_6H_5$, Smp. 150°. *p-Tolylsulfonacet-*
$C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2.SO_2C_7H_7$, Smp. 129°. *Phenylsulfonac*
did, Smp. 153°. *p-Tolylsulfonacet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH$
$.SO_2C_7H_7$, Smp. 157°. *Phenylsulfonacet-o-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2N$
$.SO_2C_6H_5$, Smp. 141°. *p-Tolylsulfonacet-o-xylidid*, $C_6H_3(CH$
$.CH_2SO_2C_7H_7$, Smp. 153 bis 154°. *Phenylsulfonacet-p-xylidid*, S
p-Tolylsulfonacet-p-xylidid, $C_6H_3(CH_3)_2NH.CO.CH_2.SO_2C_7H_7$, S
Phenylsulfonacet-p-phenetidid, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCO.CH_2SO_2C_6$
151°. *p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH.COCH_2$
Smp. 156°. *Phenylsulfonacetmethylanilid*, $C_6H_5N(CH_3)COCH_2$
monokline Säulen, Smp. 125°. *p-Tolylsulfonacetmethylanilid*, C_6
$COCH_2SO_2C_7H_7$, monokline Säulen, Smp. 112°. Die oben besc
Phenyl- und p-Tolylsulfonacetanilide geben beim Erhitzen mit
KOH nach 3 bis 5 Stdn. neben den freien Amidokörpern
sprechenden Sulfone (Methylphenyl- und p-Tolylmethylsulfon)
Gleichung: $RNH.CO.CH_2.SO_2R' + 2KOH = RNH_2 + C$
$+ K_2CO_3$.

H. Apitzsch. Über die Einwirkung von Nitrosacylam
primäre Basen [1]). — Aus den Rk.-Prodd. zwischen Benzylnitros
und primären Aminen waren die zu erwartenden sekundär
nicht analysenrein zu erhalten. Geeigneter erwies sich Nitros
benzylamin, $C_6H_5.CH_2.N.(NO)(CO.C_6H_5)$. Die Reaktion verl
der Gleichung:



$$C_6H_5.CH_2N(NO)CO.C_6H_5 + 2R.NH_2 = C_6H_5.CH_2.NH.R - \\ + R.NH.CO.C_6H_5 +$$

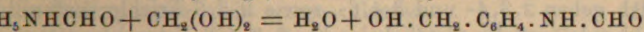
Mit Phenylhydrazin wurde nicht das erwartete sym- oder asy
phenylhydrazin erhalten. Nitrosobenzoylbenzylamin (1 Mol.)
schwach erwärmtes Anilin (2 Mol.) eingetragen und bis zur Be
der N-Entw. vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach
kalten wurde vom ausgeschiedenen Benzanilid, $C_{13}H_{11}NO$,
bis 161°, abfiltriert, in den öligen basischen Prodd. vom Sdp. 28
wurde *Benzylanilin* durch Überführung in das Nitrosamin u
des *Benzylphenylnitrosamins*, Smp. 58°, identifiziert. — Anal
bei der Einw. von Nitrosobenzoylbenzylamin auf p-Toluidin
Dabei wurde *p-Benztoluid*, $C_{14}H_{13}NO$, Smp. 156 bis 158°,
Die das Benzyl-p-toluidin enthaltenden basischen Öle werden m
sulfochlorid in *Benzyltolylbenzolsulfonamid*, $C_{20}H_{19}NSO_2$, S
bis 124° (aus A.), übergeführt; wird beim Erhitzen mit HCl
gespalten. Zur Kontrolle wurde aus Benzylchlorid und p
Benzyl-p-toluidin, dargestellt, Sdp. 317° bis 320°, Sulfonamid,
bis 124°; Chlorhydrat, Smp. 50° bis 53°; dissoziiert leicht. Bei
von *Nitrosobenzoylbenzylamin* auf *Phenylhydrazin* wurde neben
$C_6H_5NH_2$ nur *sym-Benzoylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, erhalte

C. Goldschmidt. Über die Einwirkung von Formald
Säureanilide [2]). — Vf. ließ *Formaldehyd* auf *Formanilid* einwirk
teres geht spielend leicht in 40%iger Formaldehydlsg. in L

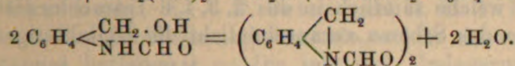
---

[1]) Ber. 33, 3521—3525. — [2]) Chemikerzeit. 24, 97.

Temperaturerniedrigung. W. fällt aus dieser Lsg. ein Öl, welches
estillieren Anilin bildet. Mit NaOH entsteht ein unbeständiges
Fügt man zu der Lsg. von Formaldehyd und Formanilid HCl
SO_4 und läßt stehen, so fällt aus der verd. Lsg. durch NaOH
ße Base, ein *Anhydro-p-formamidobenzylalkohol*:



$H_5NHCHO + CH_2(OH)_2 = H_2O + OH.CH_2.C_6H_4.NH.CHO$



$$2\,C_6H_4<^{CH_2.OH}_{NHCHO} = \left(C_6H_4<^{CH_2}_{NCHO}\right)_2 + 2\,H_2O.$$

rmaldehydrest ist also in den Kern getreten. Eine ähnliche
efert *Formyl-o-anisidin.* *Bsch.*

lhelm Wislicenus und Max Goldschmidt. Über die Um-
g von Imidoäthern durch Hitze[1]). — Nach den Untersuchungen
lagern sich die *Imidoäther des Formanilids* und *Benzanilids* bei
emperatur von etwas über 200° langsam in die N-substituierten
nide um. Der Vorgang besteht in einer Wanderung der Alkyl-
vom O an den N und entspricht der von Claisen[2]) beobach-
mlagerung des Isoacetophenonäthyläthers in Phenylpropylketon,
wandlung der Alkylrhodanide in Senföle bei der Dest. und der
de in Nitrile. Diese Umlagerung durch Hitze scheint aber nur
Imidoäthern durchführbar zu sein, welche sich von primären
sen ableiten, also am O substituiert sind. Die ausgesprochene
zur Umlagerung der Imid- oder bei cyklischen Amiden der
orm –O–C=N– in die Amid- bzw. Lactamform O=C–N= deutet
hin, daß alle, auch die cyklischen Säureamide im freien Zu-
lie letztere Konstitution besitzen. Die erstere bleibt dann den
rbb. vorbehalten. *Methylformanilid*, durch achtstündiges Er-
es Phenylformidomethyläthers im geschlossenen Rohre auf 230
°, Sdp. 252 bis 253°. *Äthylformanilid*, durch Umlagerung des
ormimidoäthyläthers. *Methylbenzanilid*, durch Umlagerung des
enzimidomethyläthers, Smp. 65 bis 68°. Der Benzimidomethyl-
b beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 250° nur ein Gemisch
zonitril und Methylalkohol nebst Spuren von Kyaphenin. *Wt.*

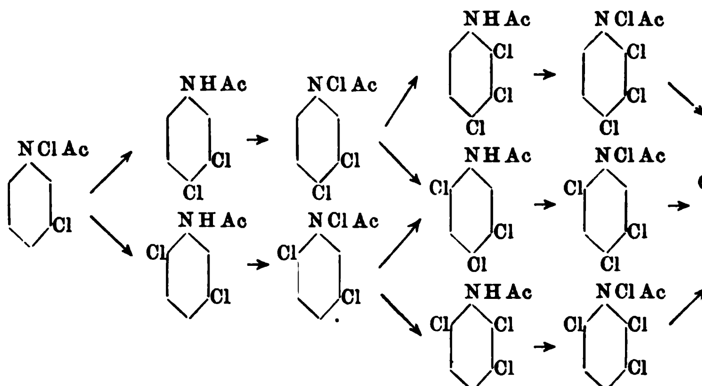
D. Chattaway und K. J. P. Orton. Orthosubstituierte Stick-
oride und Bromide und der Eintritt von Halogen in die Ortho-
bei der Umlagerung der Stickstoffchloride[3]). — Bei der Um-
g von *Phenylacetylstickstoffchlorid* bilden sich 4 bis 5 Proz. *o-Chlor-*
d und 95 bis 96 Proz. *p-Chloracetanilid.* Es werden noch
Verbb. charakterisiert: *o-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Ace-*
mino-2-chlorbenzol), $C_6H_4Cl.NCl.CO.CH_3$. Farblose, lange
, Smp. 88°. *o-Bromphenylacetylstickstoffbromid (Acetylbromamino-*
enzol), $C_6H_4BrNBr.CO.CH_3$, gelbe, vierseitige Prismen; Smp.
152°. Beide Verbb. gehen bei der Umlagerung in die 2,4-di-
ierten Acetanilide über. *Bsch.*

D. Chattaway, K. J. P. Orton u. W. H. Hurtley. Die Stick-
ride, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten, und ihre Um-
n[4]). — m-Chloracetanilid gibt mit ClOH ein Stickstoffchlorid,

---

Ber. **33**, 1467—1471. — [2]) Ber. **29**, 2931; vgl. JB. f. 1896, S. 671. —
Soc. J. **77**, 797—800. — [4]) Daselbst, S. 800—804.

welches eine Umwandlung in 3, 4- und 3, 6-Dichloracetanilid Jedes dieser Dichloracetanilide bildet wieder leicht ein Sticksto Das aus 3, 4-Dichloracetanilid gibt eine Mischung von 2, 3, 4- un Trichloracetanilid, während das Stickstoffchlorid des 3, 6-Dic anilids 2, 4, 6- und das bisher unbekannte 2, 3, 6-Trichloracetanili Endlich geben 2, 3, 4- und 3, 4, 6-, sowie 2, 3, 6-Trichloracetanili stoffchloride, welche sämtlich in das 2, 3, 4, 6-Tetrachloracetani gehen. Folgendes Schema veranschaulicht die Umbildungen:



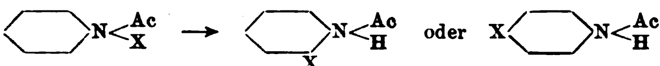
Bei der Umbildung dieser Stickstoffchloride, in denen die eine m- besetzt ist, tritt die Bildung von o-Derivaten in größerem Umf als bei der Umbildung der Stickstoffchloride, die sich vom A ableiten. *m-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido benzol)*, $C_6H_4.NCl.CO.CH_3$, kleine Prismen, Smp. 93°. *3, 4- phenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3, 4-dichlorbenzol* Prismen, Smp. 92°. *3, 6-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Ac amido-3, 6-dichlorbenzol)*, $C_6H_3Cl_2.N.Cl.CO.CH_3$, kleine Prism 73°. *2, 3, 4-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramid trichlorbenzol)*, $C_6H_2Cl_3.NCl.CO.CH_3$, Prismen, Smp. 113 bis 11 *6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3, 4, 6- benzol)*, $C_6H_2Cl_3.N.Cl.CO.CH_3$, Rosetten von kurzen, dicken Smp. 96°. *2, 3, 6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchl 2, 3, 6-trichlorbenzol)*, $C_6H_2Cl_3NCl.CO.CH_3$, kleine, vierseitige oder Platten, Smp. 116°. *2, 3, 4, 6-Tetrachlorphenylacetylstickst (Acetylchloramido-2, 3, 4, 6-tetrachlorbenzol)*, $C_6HCl_4NCl.CO.CH$ Prismen, Smp. 97°.

H. E. Armstrong. Phenylacetylchloramin und analoge dungen[1]). — Aus den Untersuchungen geht hervor, daß HCl d lytische Agens ist, das die mol. Umlagerung von *Phenylacetylc in p-Chloracetanilid* bewirkt. Die Rk. tritt schon bei Ggw. g Mengen HCl mit großer Heftigkeit ein. Bei Ausschluß von S das Chloramin beständig. Bei der Darst. von Phenylacetylc wird die Entstehung von p-Chloracetanilid vermieden, wenn Bi hinlänglich vorhanden ist, um das Auftreten von HCl zu ve

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1047—1053.

ie Umlagerung von *Phenylacetylbromamin* und *p-Chlorphenylacetyl-*
min gilt das gleiche. Nach dem Verhalten der *Acetylphenylsulf-*
säure, welche sich nicht nur in *Acetanilid-p-sulfosäure*, sondern bei
ßigter Einw. auch in die *o-Sulfosäure* umwandeln läßt, scheint auch
mlagerung des Phenylacetylchloramins in o-Chloracetanilid unter
neten Bedingungen nicht ausgeschlossen. *Bsch.*

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans. Über
tuierte Stickstoffchloride und -bromide, welche sich vom o-, m- und
roacetanilid herleiten[1]). — Die intramol. Umlagerung der am N
enisierten Anilide, die nach dem Schema:



ıft, wird durch eine NO_2-Gruppe erschwert. Die Umlagerung in Eis-
sg. bei Zimmertemperatur nimmt längere Zeit in Anspruch, während
eicher Zeit in beträchtlichem Umfange Hydrolyse eintritt. Erhitzen
isessig ist nicht anwendbar, da Zers. eintritt. 2-Nitro-4-chloranilin
lie entsprechende Bromverb. lassen sich aus den Acetylaminoverbb.
esten durch Erwärmen mit angesäuertem W. erhalten. *Acetylchlor-*
-2-nitrobenzol, $NO_2 . C_6H_4 . N . Cl . CO . CH_3$, aus Nitroacetanilid in
iglsg. mit Chlorkalk dargestellt, Prismen aus Chlf. + P. Ä., Smp. 80°;
Lösen in verd. Essigsäure tritt schnell Hydrolyse in o-Nitroacetanilid
eim Erwärmen unter W., dem 2 bis 3 Tropfen Säure zugefügt sind,
Umlagerung statt in *2-Nitro-4-chloranilin*, orangefarbene Nadeln,
116°. — *Acetylbromamino-2-nitrobenzol*, $NO_2 . C_6H_4 . NBr . CO . CH_3$,
-Nitroacetanilid in Chlf.-Lsg. mit BrOH und $KHCO_3$ dargestellt,
en aus Chlf. + P.Ä., Smp. 141°, verhält sich wie die Chlorverb.;
ro-4-bromanilin, Smp. 110°. — *Acetylchloramino-3-nitrobenzol*,
O_3N_2Cl, flache Prismen, Smp. 102°, seine Lsg. in Essigsäure lagert
ach 2 bis 3 Wochen um in *3-Nitro-4-chloracetanilid* und *3-Nitro-*
racetanilid, Smp. 117°, aus P. Ä + Bzl.; durch Hydrolyse entstand
en m-Nitroacetanilid. — *Acetylbromamino-3-nitrobenzol*, $C_8H_7O_3N_2Br$,
Prismen, Smp. 135 bis 136°; wandelt sich mit Eisessig in wenigen
um; als nach der Hydrolyse mit H_2SO_4 mit Wasserdampf destil-
vurde, gingen geringe Mengen von Aniliden, Smp. etwa 90°, über.
ückstand hinterblieb *3-Nitro-4-bromanilin*, Smp. 130°. — *Acetyl-*
mino-4-nitrobenzol, $C_8H_7O_3N_2Cl$, Prismen, Smp. 110 bis 111°,
lt sich in essigsaurer Lsg. zu etwa 50 Proz. in *2-Chlor-4-nitro-*
ilid, Smp. 143°, um; durch Hydrolyse entsteht dabei p-Nitroacet-
; erwärmt man mit verd. Säuren, so wird die Hydrolyse zum Haupt-
ng; kocht man das Stickstoffchlorid mit Sodalsg., so wird es
l in p-Nitroacetanilid übergeführt, gleichzeitig entsteht etwas *4, 4'-*
roazobenzol; beim Lösen in A. tritt sofort Geruch nach Äthylhypo-
auf und es scheiden sich Nadeln von *p-Nitroacetanilid* ab. —
etylchloramino-2-chlor-4-nitrobenzol, $C_8H_6O_3N_2Cl_2$, Smp. 106°, ließ
nicht umlagern. — *Acetylchloramino-2, 6-dichlor-4-nitrobenzol*,
$O_3N_2Cl_3$, Prismen, Smp. 103°. — *Acetylbromamino-4-nitrobenzol*,
O_3N_2Br, gelbe Prismen, Smp. 148°, zers. sich in Eisessiglsg. unter

---

[1]) Ber. 33, 3057—3062.

Ausscheidung von p-Nitroacetanilid, während die Mutterlauge 2
4-nitroacetanilid, Smp. 129°, enthält. — *Acetylbromamino-2-brom-*
benzol, $C_8H_6O_3N_2Br_2$, Smp. 151°. — *Acetylbromamino-2,6-dib*
nitrobenzol, $C_8H_5O_3N_2Br_3$, hellgelbe Prismen, Smp. 156° unte
— *Nitrierung des o- und p-Chloranilins.* Beilstein und Kurb
erhielten bei der Nitrierung von *o-Chloracetanilid* mit Salpeters
säure (15:20) *2-Chlor-5-nitroacetanilid* und wenig *2-Chlor-4-n*
anilid. Letzteres wird leicht erhalten, wenn man mit rauchende
(D. 152) bei 0° nitriert; Smp. 143°. Wird o-Chloranilin nach No
und Collin[2]) nitriert, so bildet sich ausschließlich *2-Chlor-5-nitr*
Smp. 117° aus Bzl. + Ligroin. — Aus p-Chloracetanilid und rau
HNO_3 entsteht *2-Nitro-4-chloracetanilid*, Smp. 104°, (aus A.), l. i
Lauge unter Verseifung in *2-Nitro-4-chloranilin*, Smp. 110°. —
p-Chloranilin nach der Methode von Noelting und Collin e
3-Nitro-4-chloracetanilid wird durch Extrahieren des Nitrierun
mit HCl, Fällen mit NH_3 und Kristallisation aus W. gereinigt, F
Smp. 103°, *Acetylverb.*, Nadeln, Smp. 145°.

W. Grothe. Über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat,
cyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide[3]). — Erhit
die Chloracetylanilide in alkoh. KSH-Lsg. etwa 1/2 Std. lang, s
sich unter H_2S-Entbindung Derivate der *Thiodiglycolsäure*,
.COOH)$_2$: 2RNH.COCH$_2$Cl + 2KSH = (RNH.COCH$_2$)$_2$S +
+ H_2S. Die aus der Reaktionsmasse auskristallisierenden
sind in den üblichen Lösungsmitteln wl. *Thiodiglycolsäure*
$(C_6H_5NHCOCH_2)_2S$, Nadeln, Smp. 169°. *Thiodiglycolsäuredi-o-*
$[C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2]_2S$, Smp. 190°. *Thiodiglycolsäuredi-p-*
Smp. 194°. *Thiodiglycolsäuredi-p-xylidid*, Smp. 210°. *Thiodiglycol*
p-phenetidid, $[C_6H_4(OC_2H_5)NH.COCH_2]_2S$, Smp. 221°. *Thio*
säuredimethylanilid, $[C_6H_5N(CH_3)CO.CH_2]_2S$, Smp. 115°. B
hitzen der Thiodiglycolsäureanilide in Eisessig mit 6- bis 8%ig
saurer $KMnO_4$-Lsg. entstehen *Sulfone.* Der Prozeß verläuft o
glatt, weil die Oxydation zu weit geht. *Sulfondiessigsäureanilid*, (C
.COCH$_2$)$_2$SO$_2$, rhombische Blättchen, Smp. etwa 225° unter Zers.
diessigsäure-o-toluidid, $[C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2]SO_2$, Smp.
226°, monokline Säulen. *Sulfondiessigsäure-p-toluidid*, Smp. 221°.
diessigsäure-o-xylidid konnte nicht erhalten werden. *Sulfondiess*
p-xylidid, $[C_6H_3(CH_3)_2NHCOCH_2]_2SO_2$, Smp. 237°. *Sulfondiess*
p-phenetidid, $[C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.CH_2]_2SO_2$, rhombische Bl
Smp. 239°. *Sulfondiessigsäuremethylanilid*, $[C_6H_5N(CH_3)CO.C$
Smp. 152°. Die Chloracetylanilide setzen sich in alkoh. Cyanka
meist in die entsprechenden Cyanverbb. um, jedoch blieb die Rk. a
o-Toluidin, o-Xylidin, p-Phenetidin. *Cyanacet-p-toluidid*, C_6H_4(C
.COCH$_2$CN, monokline Blättchen, Smp. 180°. *Cyanacet-p-xylidi*
$(CH_3)_2NHCOCH_2CN$, Smp. 167°. Durch konz. HCl (im Rohr b
werden diese Cyanverbb. nicht einfach verseift, sondern es tr
Abspaltung des Acetylrestes unter Bildung von Malonsäure u
saurem Amin ein: RNH.COCH$_2$.CN + 2HCl + 3H_2O = RN

[1]) Ann. Chem. 182, 98; vgl. JB. f. 1876, S. 372. — [2]) Ber. 17,
JB. f. 1884, S. 702. — [3]) Arch. Pharm. 238, 600—614.

COOH)$_2$ + NH_4Cl. Malonsäure zerfällt dann weiter in Essigsäure Alle Chloracetanilide gehen bei halbstündigem Erhitzen mit alkoh. aliumlsg. in Rhodanverbb. über: RNH . CO . CH_2Cl + KSCN + RNH . $COCH_2$. SCN. *Rhodanacetanilid*, $C_6H_5NHCOCH_2$. SCN, Smp. 86 bis 87°. *Rhodanacet-o-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2$ mp. 102 bis 103°. *Rhodanacet-p-toluidid*, $C_6H_4(CH_3)NH.COCH_2$ mp. 125 bis 126°. *Rhodanacet-o-(α)-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH$ SCN, Smp. 102°. *Rhodanacet-p-xylidid*, $C_6H_3(CH_3)_2NH.COCH_2$ mp. 133°. *Rhodanacet-p-phenetidid*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.CH_2$ mp. 164 bis 165°. *Rhodanacetmethylanilid*, $C_6H_5N(CH_3)COCH_2$ mp. 69°. *Bsch.*

'rerichs und H. Beckurts. Über die Einwirkung von Kalium- auf Chloracetanilide. (Vorläufige Mitteilung[1]). — Rizzo[2]) Substanz beschrieben als *Rhodanacetanilid*, welche *Phenylthio-n* ist und nicht, wie Rizzo angibt, bei 176°, sondern bei 178° Dieselbe läßt sich durch längeres Erhitzen einer Lsg. des von (vgl. vorstehendes Referat) dargestellten wirklichen Rhodan-ds gewinnen. Die von Grothe (loc. cit.) erhaltenen Rhodan-rbb. leiten sich mit Ausnahme des Rhodanacetmethylanilids, von der Isorhodanessigsäure deriviert, sämtlich von der normalen ssigsäure ab. Auch die Chloracetylderivate anderer sekundärer etzen sich mit CNSK zu Derivaten der Isorhodanessigsäure näre Amine scheinen mit Isorhodanessigsäure sehr unbeständige u bilden. Bis jetzt konnte durch sehr kurzes Erhitzen nur die *Isorhodanacet-p-toluidids* aus CNSK und Chloracet-p-toluidid in g. erhalten werden. Bei längerem Erhitzen wandelt sich dasselbe rmale Verb. und schließlich in *p-Tolylthiohydantoin* um. *Bsch.*

D. Chattaway und K. J. P. Orton. Substituierte Stickstoff- und -bromide, die sich vom o- und p-Acettoluid ableiten[3]). — *midotoluol*, Prismen oder Platten, Smp. 43°. *o-Acetylchloramido-luol*, 4- bis 6seitige Prismen aus P.Ä., Smp. 66°. *o-Acetylchlor-,5-dichlortoluol*, kurze, 4seitige Prismen aus P.Ä., Smp. 78°. *hloramidotoluol*, 4seitige Prismen aus Chlf. und P.Ä., Smp. 91 *p-Acetchloramido-3-chlortoluol*, kurze Prismen aus P.Ä., Smp. *Acetylchloramido-3,5-dichlortoluol*, lange, 4seitige Prismen, Smp. *Acetylbromamidotoluol*, hellgelbe, 4seitige Platten aus Chlf. und np. 100,5°. *o-Acetylbromamido-5-bromtoluol*, gelbe, rechtwinke-ten aus Chlf. und P.Ä., Smp. 91°. *o-Acetylbromamido-3,5-di-ol*, gelbe, 4seitige Platten, Smp. 120°. *p-Acetylbromamidotoluol*, seitige Prismen aus Chlf. und P.Ä., Smp. 94 bis 95°. *p-Acetyl-do-3-bromtoluol*, gelbe, 4seitige Platten aus Chlf. und P.Ä., Smp. *Acetylbromamido-3,5-dibromtoluol*, kurze, 4seitige Prismen aus d P.Ä., Smp. 118°. *Bsch.*

Reverdin und P. Crépieux. Über die Chlorierung des m-Acet-. — Bei der Chlorierung des m-Acettoluids mittels Natrium- und HCl erhielten Vff. je nach den Bedingungen Mono-, Di- und

---

rch. Pharm. 238, 615—616. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, I, 356; JB. . 1660. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 789—796. — [4]) Bull. soc. chim. [3] -838; Arch. ph. nat. [4] 10, 210—212; vgl. Ber. 33, 2503—2504.

Trichlorderivat. *Monochloracettoluid*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH.C_2H_3O)^3C$ stand, wenn auf eine Lsg. von 18 g m-Acettoluid in 60 ccm 17 ccm HCl und 5,2 g $NaClO_3$, in 20 ccm W. gelöst, einwirkten die Temperatur 20° nicht übersteigen durfte. Smp. 89°. *Dichlorac* $C_6H_2(CH_3)^1(NH.C_2H_3O)^3Cl_2^{4,6}$, entsteht, wie oben bei der Mo beschrieben, aber bei Anwendung von 12 g $NaClO_3$ und 35 cc Nadeln, Smp. 156°. Bei der Verseifung mit HCl entsteht *Dichlort* $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^3Cl_2^{4,6}$, vom Smp. 85°. Bei Einw. größerer $NaClO_3 + HCl$ wurde das bei 181° schm. *Trichloracettoluid*, C_6 $(NH.C_2H_3O)Cl_3$, erhalten.

Alfred Junghahn. Über die Sulfonsäuren der Acetxylid *Acetyl-1,4,2-xylidin-5-sulfonsäure:* In 130 g rauchende H_2SO_4 40 g *Acet-p-xylid* bei Temperaturen unter 40° eingetragen, dara auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe in Alkalien l. ist. Na Verdünnen mit etwa 300 ccm Eiswasser scheidet sich *Acetyl-p-sulfonsäure*, $C_{10}H_{13}NSO_4$, aus; ll. in W., A., wl. in Eisessig, unl bei der Verseifung entsteht 1,4,2-Xylidin-5-sulfonsäure. — Au as-m-xylid bildet sich analog *Acetyl-1,3,4-xylidin-6-sulf* $C_{10}H_{13}N.SO_4$, Tafeln (aus HCl-haltigem W.), l. wie die p-Säu *Salz*, sirupöse, schwer erstarrende Masse; *Na-Salz*, weißes Pu Analog wurden dargestellt: Aus *Acet-o-toluid* eine in Nadeln k sierende Sulfonsäure; aus *Acet-p-toluid* eine in Blättchen kristalli Sulfonsäure. *p-Acetanilinsulfonsäure* wurde in Form verfilzter erhalten. Auch aus den Benzoylverbb. der Xylidine wurden a gleichen Wege reine Sulfonsäuren erhalten.

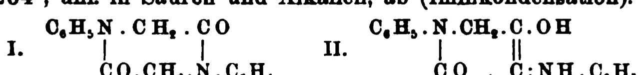
W. Pope und A. W. Harvey. Die Racemisierung, die Bildung von Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivaten von d-a hydro-β-naphtylamin eintritt [2]). — Erhitzt man d-ac-Tetrah naphtylamincarbonat mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so ein Reaktionsprod., das sich durch fraktionierte Kristallisation in i Benzylidentetrahydro-β-naphtylamin [3]) und *Benzyliden-d-tetrah naphtylamin*, $C_{10}H_{11}.N:CHC_6H_5$, spalten läßt. Die neue Subst etwa 20 Proz. des Isomeren beigemischt sind, kristallisiert in fa nadeligen Aggregaten vom Smp. 58 bis 60°. Da sie leichter l das inaktive Isomere, so ist letzteres eine wahre racemische Ve reinste Probe dieser Substanz zeigte in 1%iger alkoh. Lsg. $[\alpha]_D =$ Behandelt man d-Tetrahydro-β-naphtylamin-d-α-bromcampher nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid, so besteht da fast gänzlich aus dem inaktiven *Benzoyltetrahydro-β-naphty* und enthält nur wenig *Benzoyl-d-tetrahydro-β-naphtylamin*, .NH.CO.C_6H_5. Diese Verb. erhält man besser beim Vereinig Lsg. von Benzoylchlorid in Bzl. mit einer solchen von d-Tetrah naphtylamin bei 0°. Das aktive Benzoylderivat wird durch frakt Kristallisation aus A. isoliert, worin es weniger l. ist. Ausbeute des Gesamtprod., wollige Nadeln, Smp. 155 bis 157°. Höchst beob Wert $[\alpha]_D = +58°$ in Aceton. Behandelt man eine Lsg. von hydro-β-naphtylamin in Bzl. bei 0° mit einer Bzl.-Lsg. von Acety

---

[1]) Ber. 33, 1364—1366. — [2]) Chem. News 81, 167. — [3]) Ber. JB. f. 1890, S. 1007. — [4]) Ber. 21, 850; vgl. JB. f. 1888, S. 1144.

steht *inaktives Tetrahydroacetnaphtalid* und 2 bis 3 Proz. *d-Tetra-* *cetnaphtalid*, $C_{10}H_{11}:NH.CO.CH_3$. Die ll. aktive Verb. kann fraktionierte Kristallisation aus Bzl. isoliert werden. Lange, farb- adeln, Smp. 104 bis 106°. Höchst beobachteter Wert $[\alpha]_D = +37°$ iger Bzl.-Lsg. Bei der Umwandlung des d-Tetrahydro-β-naphtyl- in die Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivate wird die primäre is auf einen kleinen Teil racemisiert. Racemisierung als Resultat nw. auf eine NH_2-Gruppe scheint noch nicht beobachtet zu sein. kenswert ist, daß in den vorliegenden Fällen nicht die ganze nz racemisiert wird. Hieraus schließen Vff., daß das asymm. n in der Gruppe $\begin{smallmatrix}-CH_2\\-CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}H\\NH_2\end{smallmatrix}$ in keinem Stadium der Sub- on an nur drei Atomgruppen gebunden existiert. *Bsch.*

. Vorländer und A. T. de Mouilpied. Über die Einwirkung atriumalkoholat auf Anilinoessigsäureester [1]). — Erwärmt man sg. von 45 g *Anilinoessigsäureester* mit 5,8 g Na in 70 g A. auf Vasserbade, so scheidet sich das *Anhydrid der Anilinoessigsäure* (I), 264°, unl. in Säuren und Alkalien, ab (Iminkondensation).



nsiert man dagegen mit alkoholfreiem Na-Alkoholat in Bzl.-Lsg. wöhnlicher Temperatur 12 bis 14 Stdn. und schüttelt die Bzl.-Lsg. . durch, so scheidet sich aus der wäss. Schicht auf Zusatz von ne *Säure*, $C_{16}H_{14}N_2O_2$ (II), ab, Blättchen aus A., Smp. 195°, wl. Ä., Chlf., $FeCl_3$ färbt rot, red. ammoniakalische Ag-Lsg., gibt lowschen Phenylhydrazid- und Diphenylaminfarbrkk. Die Säure t wahrscheinlich durch Imin- und Methylenkondensation aus Anilinoessigester. Sie bildet mit $NaNO_2$ ein rotbraunes Oxy- sprod. Mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. entsteht eine *Verb.*, 224°, die aus 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Säure zusammen- t ist. Mit Benzoylchlorid entsteht eine *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{18}N_2O_3$, , Smp. 168°. Die Abwesenheit einer Carboxalkylgruppe wurde Kondensation von Anilidoessigsäuremethylester mit Na-Methylat tellt, wobei sich die gleiche Säure bildet. *Stlm.*

Friedrich Steppes. Über p- und o-Toluidoessigsäure und α-p- -o-Toluidopropionsäure [2]). — Vf. wies nach, daß bei der Einw. Ionochloressigsäure auf p-Toluidin in der Hauptsache nicht die *idoessigsäure* entsteht, sondern ein Körper vom Smp. 174°, welcher *Toluidinsalz einer Säure* darstellt, deren Konstitution noch nicht lärt werden konnte. Die bei der Einw. von Monochloressigsäure Toluidin nur in geringer Menge sich bildende *p-Toluidoessigsäure* mp. 120 bis 121° erwies sich als völlig identisch mit der durch fung des Äthylesters, sowie auch mit der aus dem Nitril des roformaldehyd-p-toluidins erhaltenen Säure. Bei der Einw. von hloressigsäure auf o-Toluidin bildete sich glatt die *o-Toluidoessig-* welche mit der aus dem Anhydroformaldehyd-o-toluidin ge- nen Säure ebenfalls identisch gefunden wurde. Schließlich ergab

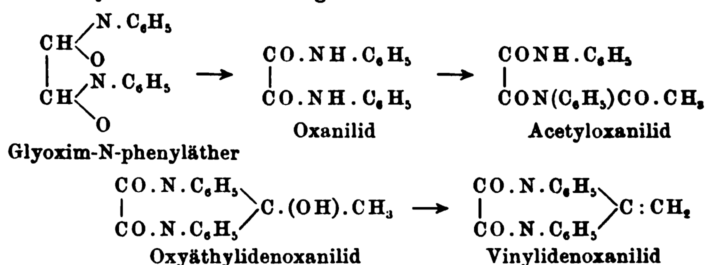
---

[1]) Ber. 33, 2467—2470. — [2]) J. pr. Chem. [2] 62, 481—504.

es sich noch, daß bei der Einw. von α-Brompropionsäure auf o-Toluidin dieselbe *α-p-* bzw. *α-o-Toluidopropionsäure* entsteht, auch aus den Nitrilen erhalten wird. *o-Toluidoessigsäure*, CH –NH–CH_2COOH, schöne, leicht violett gefärbte Nadeln, Sm bis 150°. *Amid*, schöne Nädelchen, Smp. 140°. *α-p-Toluidopropi* CH_3–C_6H_4–NH–CH(CH_3)–COOH, schöne, perlmutterglänzend chen, ll. in A., sd. Bzl. und sd. W., unl. in kaltem W., Smp. 158° derbe, schwach gelbstichige, plattenförmige Kristalle, Smp. 81° fast quadratische, glänzende, hellgelbliche Blättchen, Smp. 14 *Toluidopropionsäure*, schöne, farblose, kleine Nadeln, ll. in A. sd. W., Smp. 118°. *Nitril*, Nadeln, l. in HCl, Smp. 81°. Neb selben entsteht noch ein in Platten kristallisierender, in HCl unl vom Smp. 96°, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. *Ami* leicht taubengrau gefärbte Nädelchen, ll. in A. und Ä., Smp. 12

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstell Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid. [D. R.-P. Nr. 11 — *Thiocarbanilid*, in einem geeigneten Mittel gelöst oder sus wird der Einw. von Bleioxyden oder basischen Bleisalzen (b Bleiweiß) bei Ggw. eines Alkalicyanids oder statt dieses Gemis Einw. von basischem Bleicyanid ausgesetzt. Es bildet sich *Hy carbodiphenylimid* in einer einzigen, schnell und quantitativ verla Operation ohne Entw. von Blausäure. Das in geringem Übers gesetzte Cyanid wird bis auf letzteren verbraucht.

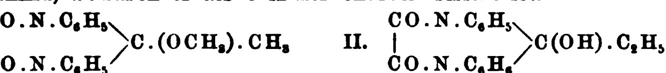
H. v. Pechmann und Otto Ansel. Über Oxyäthylidenox — Die Bildung des Vinylidenoxanilids[3]) aus Glyoxim-N-phenyläth Acetanhydrid durchläuft folgende Stadien:



Erwärmt man den Glyoximäther mit Acetanhydrid und Na-Ace kocht man das Oxanilid mit diesen Reagenzien, so bildet sich Vi oxanilid. Wird Acetanhydrid mit Eisessig verd., so wird der Pr der Bildung des Oxanilids unterbrochen. Glyoximäther mit Aceta vorsichtig ohne Na-Acetat erwärmt, bildet das durch Umlager Acetoxanilid entstandene *Oxäthylidenoxanilid*, Smp. 174°, l. in A wl. in Ä., Bzl., gibt die Tafelsche Farbrk. nicht, l. in verd. A wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die al Lsg. trübt sich bei längerem Stehen infolge Abscheidung von Ac das Filtrat enthält oxanilsaures Salz. Diazomethan methyliert zu *M äthylidenoxanilid* (I), weiße Nadeln, Smp. 223 bis 224°, wl. in

[1]) Patentbl. 21, 1560. — [2]) Ber. 33, 1297—1301. — [3]) Daselbst vgl. diesen JB., Kap. Glyoxalingruppe.

n in Alkalien schwer zu Anilin und Oxanilsäure. Durch Säuren äthylidenoxanilid wie Vinylidenoxanilid in Oxanilid und Essig- spalten. Der Methyläther liefert beim Kochen mit HCl eben- nilid, wodurch er als O-Äther charakterisiert ist.



tanhydrid und Na-Acetat gekocht, geht Oxäthylidenanilid in *noxanilid* über. Erhitzt man Glyoxim-N-phenyläther mit Pro- eanhydrid bis zum beginnenden Sieden, fügt nach Entfernen nme Anhydrid zu, bis die Rk. beendet ist, und dann W. und eine homogene Lsg. entstanden ist, so scheidet sich beim Er- *)xypropylidenoxanilid* (II) aus; Nadeln, Smp. 160°, l. in A., Chlf., in W.; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 wird von Bichromat nicht ver- Aus der alkalischen Lsg. scheidet sich Propionanilid, Smp. 105°, Filtrat Oxanilsäure, Smp. 151°, ab. Beim Erwärmen mit A. l bildet sich Oxanilid, Smp. 247°. Beim Kochen mit Propion- hydrid und Na-Propionat entsteht Methylvinylidenoxanilid, Smp. 275°. *Stlm.*

S. Curtiss. Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilido- ureäthylester. (Vorläufige Mitteilung[1]). — Läßt man auf in W. erten *Anilidomalonsäureäthylester* vorsichtig eine Mischung von nitrit und verd. H_2SO_4 einwirken, so entsteht eine dicke, bern- e, ölige *Verb.* von der Zus. $C_6H_5.N\!\!\diagdown / OH.N\!\!\diagup\!>C(COOC_2H_5)_2$, welche beständig ist und keine Nitrosork. gibt. Sie hat ausgesprochen igenschaften. *Kaliumsalz*, $C_{13}H_{15}O_5N_2K$, gelbe, unbeständige , die sich bei 118° zers. *Na-Salz* ist dem K-Salz in den Eigen- ähnlich. Das in W. wl. *Silbersalz* gibt mit $FeCl_3$ tiefrote . Mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverb.*, $C_{15}H_{18}O_6N_2$, Nadeln, Smp. 114°. *Bsch.*

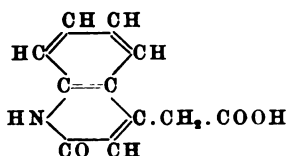
A. van Dorp und P. M. van Haarst. Über Maleïnanilid[2]). t den Vff. gelungen, das bisher unbekannte und aus Maleïnsäure- l und Anilin direkt nicht erhältliche Maleïnanilid darzustellen. w. von $POCl_3$ auf Maleïnphenylamidsäure, $C_6H_5NH.CO.CH$ OH, bei 100° bildet sich eine Verb., $C_{16}H_{14}O_2N_2 + PO_2Cl_2H$, bei der Zers. mit H_2O Maleïnanilid liefert. Aus den Mutter- der Verb. $C_{16}H_{14}O_2N_2 + PO_2Cl_2H$ entsteht bei Wasserzusatz ftiger Rk. Chlorbernsteinsäureanil, $\begin{matrix}CHCl-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. *Verb.* $_2N_2 + PO_2Cl_2H$, gelbe Nadeln, die sich gegen 145° zers. *nilid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Tafeln und Prismen aus A., Smp. etwa 175°. beim Erhitzen *Fumaranilid*. *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}O_2N_2.HCl$, en, Smp. gegen 160°. Wird durch W. zers. *Chlorbernsteinsäure-* H_8O_2N, Nädelchen, Smp. 118 bis 119°. *Bsch.*

Besthorn und E. Garben. Über die Einwirkung von Aceton- säureester auf Anilin[3]). — Werden Anilin und Acetondicarbon-

---

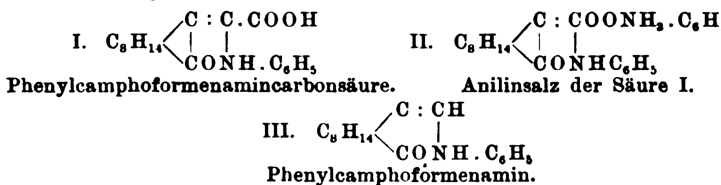
Amer. Chem. J. 23, 509—512. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, . — [3]) Ber. 33, 3439—3447.

säureester bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so e
β-Phenylamidoglutaconsäureester, $C_2H_5O_2C.CH_2.C(NH.C_6H_5)$:CI
$.C_2H_5$; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° bilden sich
Dianilid der Acetondicarbonsäure, $C_6H_5NH.OC.CH_2.CO.C$
$.NH.C_6H_5$; 2. das *Monoanilid des A*
dicarbonsäureesters, $C_6H_5.NH.OC.C$I
$.CH_2.CO_2C_2H_5$; 3. das *Monoanil*
β-Phenylamidoglutaconsäureesters, C_6I
.CO . CH_2 . C . (NH . C_6H_5) : CH . CO
1 und 2 geben mit $FeCl_3$ sogleich eine
Färbung, 3 anfangs eine gelbe, die ab



in Violett umschlägt. Mit H_2SO_4 kondensieren sich die Ver
Chinolon-γ-essigsäure (vgl. nebenstehende Formel). *β-Phenyl*
glutaconsäureester, $C_{15}H_{19}NO_4$, Smp. 87° (aus Methylalkohol); S
bis 98° (aus Ä.); $FeCl_3$ färbt gelbbraun, Mineralsäuren spalten in
und Acetondicarbonsäure. — Werden 60 g Anilin mit 100 g A
dicarbonsäureester 24 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt und da
warme Rk.-Prod. in 1 l Bzl. gegossen, so scheidet sich das *Diani*
Acetondicarbonsäure, $C_{17}H_{16}N_2O_3$, aus; Nadeln aus A., Smp. 155°,
Bzl., Ä., Chlf., l. in verd., kalter NaOH. Mit konz. H_2SO_4 bei 1
handelt, entsteht Sulfanilsäure, mit 80%iger H_2SO_4 bei 1
gegen *γ-Chinolonessigsäure* (vgl. unten). — Aus den Mutterlaug
Dianilids kristallisiert nach dem Abdestillieren des Bzl. das *Mon*
des β-Phenyl-amidoglutaconsäureesters, $C_{19}H_{20}N_2O_3$, aus; Smp.
130° (aus Ä.). Die Mutterlaugen hiervon werden mit Damp
destilliert, darauf wird der Rückstand mit Bzl. aufgenommen. A
filtrierten Bzl.-Lsg. scheidet sich nach dem Verdunsten des B
Monoanilid des Acetondicarbonsäureesters, $C_{13}H_{15}NO_4$, aus, Smp.
76° (aus Ä.), ll. in A., Bzl., Ä., wl. in Ligroin; wird auch aus dem
anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters mit verd. HCl er
CO_2 scheidet die Verb. aus der Sodalsg. wieder ab; wird bei
stündigem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in *Chinolon-γ-essigsäure*, C_{11}
übergeführt, Smp. 205 bis 206° unter CO_2-Entw. und Bildu
Lepidon, Smp. 220°. *Chinolon-γ-essigsäureäthylester*, $C_{13}H_{13}NO_3$,
Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. der Säure dargestellt
172 bis 173° (aus Bzl.), ll. in A., wl. in Ä., bildet mit Mineral
Salze. S

J. B. Tingle und A. Tingle. Kondensationsprodukte von A
mit Campheroxalsäure [1]). — In einer früheren Arbeit [2]) haben d
drei Verbb. durch Einw. von Anilin auf Campheroxalsäure er
denen sie folgende Formeln zuschrieben:



Phenylcamphoformenamincarbonsäure. Anilinsalz der Säure I.

Phenylcamphoformenamin.

[1]) Amer. Chem. J. 23, 214—230. — [2]) Daselbst 21, 238; JB. f
S. 2019.

rhielten nun eine Anzahl neuer Verbb. der *Campheroxalsäure* hiedenen aliphatischen und aromatischen Aminen, welche obige stützen. Mit α- und β-Naphtylamin entstehen Verbb., die der analog zusammengesetzt sind und deren Konstitution in V wiedergegeben ist.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C : C.COOH \\ | \quad\; | \\ CONH.C_{10}H_7\end{matrix}\right. \qquad V.\; C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C : C.COOH \\ | \quad\; | \\ CONH.C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$$

enylendiamin liefert Campheroxalsäure ein intermediäres Prod. V), welches durch Wasserabspaltung in das Chinoxalinderivat VI) bzw. dessen tautomere Form (Formel VII) übergeht.

$$VI.\; C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C : C\;.\;COH \\ \quad\;\; | \quad\;\; \| \\ CONHN \\ \diagdown\diagup \\ C_6H_4\end{matrix}\right. \qquad VII.\; C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C : C\;.\;CO \\ | \quad | \quad\;\; \| \\ CONHNH \\ \diagdown\diagup \\ C_6H_4\end{matrix}\right.$$

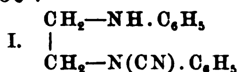
carbazid gibt das K-Salz der Campheroxalsäure zwei Verbb., ufig als α- und β-*Semicarbazon* der *Campheroxalsäure* an- n werden. Campheroxalsäureester bildet mit NH_3, CH_3NH_2 .NH_2 Prodd. vom Typus der Formel II. Mit Äthylanilin, Di- lin, m- und p-Phenylendiamin, sowie mit Harnstoff konnte K-Salz noch der Äthylester der Campheroxalsäure kondensiert der Ester auch nicht mit Dimethylamin und α-Naphtylamin. ellen für *Phenylcamphoformenamincarbonsäure* (Formel I) auch zweite mögliche Formel (VIII) auf und lassen die Entscheidung, n beiden die wahrscheinlichere ist, offen.

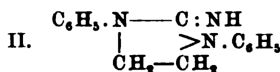
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C—CH.COOH \\ | \diagdown \\ CO\;\; N.C_6H_5\end{matrix}\right. \qquad IX.\; C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C : C.COOC_2H_5 \\ | \quad\; | \\ CONH.NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$$

ntelles: *α-Naphtylcamphoformenamincarbonsäure*, $C_{22}H_{23}O_3N$ V), wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Campheroxal- Mol. α-Naphtylamin, 1 Mol. NaOH in A. 4 Stdn. lang bei A. wird abdestilliert, der Rückstand mit W. und verd. H_2SO_4 nd ausgeäthert, Prismen aus Bzl. mit $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol, unter Zers. *β-Naphtylcamphoformenamincarbonsäure* wird auf Veise erhalten, Nadeln aus Toluol, Smp. 173° unter Zers. *ndiaminverb.*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (Formel VI oder VII), wie die vorigen Campheroxalsäure und o-Phenylendiamin dargestellt, Nadeln Smp. 246°, färbt ungebeizte Baumwolle hellgelb. *Semicarbazid-* $H_{19}O_4N_3$, aus 4,4 g salzsaurem Semicarbazid, 4,4 g Campher- und 3,4 g KOH in 50 A. bei 100° erhalten. *β-Verb.* fällt äuern als Niederschlag aus, Nadeln aus Eisessig und A., Smp. 10° unter Zers. *α-Verb.* wird ausgeäthert, Nadeln aus Aceton, ° unter Zers. *Phenylcamphoformenamincarbonsäureäthylester*, N, aus Campheroxalsäureester, Anilinchlorhydrat und KOH in 0°, mikroskopische Nadeln aus Bzl., Smp. 158 bis 160° unter *aphtylcamphoformenamincarbonsäureäthylester*, $C_{24}H_{27}O_3N$, ent- der vorige Ester, mikroskopische Nadeln, Smp. 174° unter *icarbazylcamphoformencarbonsäureester* (IX), aus Campheroxal- , $3^1/_2$ Mol. salzsaurem Semicarbazid und $3^1/_2$ Mol. Kaliumacetat

in A. bei 100° oder anhaltendem Sieden unter Rückfluß, Na Essigester, Smp. 202°.

Wilhelm Traube und Ernst v. Wedelstädt. Zur Kenn Phenylcyanamids [1]). — Veranlaßt durch die Veröffentlichung d von J. Stieglitz und R. H. Mc Kee [2]): „Über Sauerstoffäther d stoffe“, werden folgende Versuche mitgeteilt: Durch Einw. von C eine Na-Äthylat enthaltende alkoh. Lsg. von Phenylcyanamid bi *Methylphenylcyanamid*, Smp. 30°; aus Benzoylchlorid und Na-Phe amid entsteht das *benzoylierte Phenylcyanamid*, $C_{14}H_{12}N_2$, Smp in A., unl. in W., wird beim Kochen mit HCl unter Abspaltung in Benzylanilin übergeführt. Aus Äthylenbromid (3 Moll.) Phenylcyanamid bildet sich *Bromäthylphenylcyanamid*, C_6H_5N. . CH_2.Br, Smp. 42°; l. in A. und Ä., wird durch alkoh. NaOH Br-freie Verb. unbekannter Konstitution übergeführt. Bei An von 1 Mol. Äthylenbromid auf 2 Moll. Na-Phenylcyanamid ausschließlich *Diphenyldicyanäthylendiamin*, C_6H_5.N(CN).CH_2 .(CN).C_6H_5, Smp. 133°; l. in A., aus dem durch Kochen mit H CO_2- und NH_3-Entw. und intermediärer Bildung von Diphenylcyan diamin (I) *Diphenyliminotetrahydroglyoxalin* (II), Smp. 162° entsteht. Aus Chloressigester und Na-Phenylcyanamid bildet sich *cyanamidoessigester*, $C_{11}H_{12}N_2O_2$, Smp. 41°; aus Chloraceton ei Smp. 130°.





Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Da eines Thioamids von der Formel (C_6H_5NH)C(NC_6H_5).$CSNH_2$ Nr. 113978] [3]). — Bei der Behandlung des Hydrocyancarbodiphe nach den für die Überführung der Nitrile in Thioamide bekann schriften wirkt H_2S lebhaft auf das Cyanid ein, doch bleibt die bei der Bildung des Thioamids stehen, sondern führt unter Ab von Anilin zu einem gelbroten, kristallinischen Endprod., das *phenylierter Rubeanwasserstoff* erwies: C_6H_5NH.C(CN)(NC_6H_5) $= C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH.CS(CSNH_2)$. Mit frisch bereiteter Schwefelammoniumlsg. erhält man denselben unerwünschten Kör gegen liefert gelbe Schwefelammoniumlsg. das erwartete *T* C_6H_5NH.C(NC_6H_5)$CSNH_2$. Die neue Verb. dient zur Darst. v derivaten und von künstlichem Indigo.

R. Behrend und Ferd. C. Meyer. Über die Einwirk Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester [4]). — Die Annah *α*-Methyluracil die eine Methylgruppe an dasselbe N-Atom enthält wie *β*-Methyluracil, führt zu dem Schluß, daß die aus de bindung erhältliche *δ*-Methylharnsäure 1-Methylharnsäure ist, sie E. Fischers Untersuchungen zufolge 3-Methylharnsäure s Zur Aufklärung dieses Widerspruchs wurden Synthesen alkylierte uracile in Angriff genommen durch Anlagerung von Cyansäure od isocyanaten an Amino- oder Alkylaminocrotonsäureester. Zur Orie wurde *Phenylisocyanat* an Aminocrotonsäureester in äth. Lsg. an

---

[1]) Ber. 33, 1383—1386. — [2]) Daselbst, S. 807; dieser JB., S.
[3]) Patentbl. 21, 1380. — [4]) Ber. 33, 621—624.

hen zwei *Verbb.* der Zus. $C_{13}H_{16}N_2O_3$; eine in Ä. unl. (Smp. 126°), l. in A., und eine in Ä. l. (Smp. 98 bis 99°). Letztere lt den ***Phenyluraminocrotonsäureester*** dar, der sich mit Alkalien ***Phenylmethyluracil***: $CH_3.C(NH_2):CH.CO_2C_2H_5 + CONC_6H_5$ $C(NHCONHC_6H_5)CH.CO_2C_2H_5$, Smp. 243 bis 246°, verseift. vom Smp. 125° zerfällt mit alkoh. KOH in NH_3, CO_2, Anilin n in W. ll. Prod., Smp. 83 bis 84° (Acetessigsäureanilid?). Aus g. in konz. H_2SO_4 fällt auf Zusatz von W. *Acetmalonsäureester-*, Smp. 56 bis 57°, aus, das auch beim Erwärmen von Acet- mit Phenylisocyanat entsteht. Demnach dürfte der Ester .125° die dem Acetmalonsäureesteranilid entsprechende *Imino-* darstellen. Bei der Einw. von Phenylsenföl auf Aminocroton- r entsteht neben öligen Prodd. *Phenylthiouraminocrotonsäure-* p. 135°, und durch Verseifung daraus *Phenylthiomethyluracil*, °. Methylsenföl gibt neben öligen Prodd. eine noch nicht näher te Verb., Smp. 146 bis 147°.



Nachschrift machen Vff. die vorläufige Mitteilung, daß ihnen weis gelungen ist, daß δ-Methylharnsäure als 3-Methylharnsäure en ist. *Stlm.*

Dieckmann. Über das Verhalten von Phenyl-i-cyanat gegen ester[1]). — Das Verhalten des Phenylcyanats gegen desmotrop- erbb. führte H. Goldschmidt[2]) dazu, es als ein für die Enol- rakteristisches Reagens zu betrachten. Michael[3]) zeigte da- aß Acetessigester, Formylessigester, Malonester usw. in Form -Verbb. mit Phenylcyanat unter Bildung von C-Derivaten re- Vf. fand, daß auch der freie Acetessigester sich mit *Phenyliso-* n *Acetylmalonanilidsäureäthylester*, $CH_3COCH(CONHC_6H_5)$ I_5, addiert. Die Rk. ist bei gewöhnlicher Temperatur nach beendet; Smp. 57 bis 58°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A., kaum l. in Alkalien und Soda; $FeCl_3$ färbt braunrot; Cu-Acetat fällt er l. grüne Cu-Salz aus. Alkalien spalten leicht in Essigsäure nanilidsäure, $C_9H_9NO_3$, Smp. 132° unter CO_2-Entw. und Bil- Acetanilid, Smp. 112°. — Malonester gibt mit Phenylcyanat *ricarbonsäureanilidsäureester*, Smp. 123 bis 124°. *Stlm.*

N. Hartley, J. J. Dobbie, P. G. Paliatseas. Studie über rptionsspektren des o-Oxycarbanils und seiner Alkylderivate g auf Tautomerie[4]). — Die Darst. von *o-Oxycarbanil* durch lzen von o-Amidophenolchlorhydrat und Harnstoff oder durch n konz. HCl auf den Lactimäther ist von Sandmeyer[5]) be- worden. Vom o-Oxycarbanil, $C_7H_5NO_2$, sind zwei Äthylderivate Das eine wird aus o-Oxycarbanil durch Kochen mit äquivalenten Jodäthyl und alkoh. KOH erhalten. Diesem Ä. schreibt man

---

er. 33, 2002—2005. — [2]) Ber. 23, 253; vgl. JB. f. 1890, S. 669. — hem. [2] 35, 451; 60, 316; Ber. 29, 1794; vgl. JB. f. 1887, S. 1356; 809; f. 1899, S. 809. — [4]) Chem. Soc. J. 77, 839—845. — [5]) Ber. vgl. JB. f. 1886, S. 792.

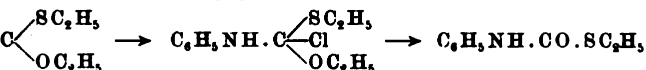
die Lactamkonstitution zu, weil er beim Erhitzen mit HCl W. a und sich in CO_2 und Äthyl-o-amidophenolchlorhydrat zers. De Ä. entsteht durch Einw. von o-Amidophenol auf Imidokohlensä spaltet beim Erhitzen mit starker HCl Oxycarbanil ab und ist d Lactim. Durch chemische Mittel ist nicht zu entscheiden, ob o-(anil selbst Lactam- oder Lactimstruktur besitzt. Durch photogr Spektralaufnahmen der Absorptionsspektren der drei Verbb. zei daß die Spektren des o-Oxycarbanils fast identisch mit denen des äthers sind. Die hauptsächliche Absorption ist in beiden Fällen gleiche, und das Absorptionsband, das wohlausgeprägt und b ist, nimmt in beiden Spektren der beiden Substanzen etwa die Stelle ein. Aus der Ähnlichkeit der Spektren von o-Oxycarba des Lactamäthers folgt, daß die Muttersubstanz wie beim Iss Carbostyril in Lsg. ketonische Struktur besitzt, bzw. daß, wenn ein Gemisch der tautomeren Modifikationen ist, die Ketonmod die Enolform überwiegt.

M. W. Beijerinck. Über die Wirkung des Benzylsenföles Wachstum des Kahmpilzes [1]). — Sowohl Kapuziner- wie Gart enthalten ein und dasselbe Glycosid, welches, wie Gadamer gan gezeigt hat, mit Myrosin gewöhnliches *Benzylsenföl* abspaltet, dem künstlich dargestellten identisch ist und das Wachstum de pilzes vollständig aufhebt.

Henry L. Wheeler und Guy K. Dustin. Über die mo Umlagerung von disubstituierten Thioncarbaminsäureestern. imidothiocarbonsäurederivate und Thiosemicarbazidsäureester [2]). – substituierte Thioncarbaminsäureester, X.NHCSOR, reagieren m weniger glatt mit Alkyljodiden, indem die isomeren Thiolderivate .COSR, entstehen. Diese Esteramide werden daher besser d Normalform als durch die Pseudoform XN:C(SH)OR zum A gebracht. Vf. sucht nun die Frage zu entscheiden, ob diese e Umlagerung von der Ggw. von H abhängig ist oder, mit anderen ob disubstituierte Xanthogenamide, XX'N.CSOR, eine ähnliche rung zeigen können. Ob eine Umlagerung eingetreten, läßt sic entscheiden, da HgO Thionderivate beim Kochen in alkoh. L schwefelt, während dies bei den Thiolverbb. nicht gelingt. Nach mann [3]) reagieren Na- und Ag-Salze der Thioncarbanilsäuree Alkylhaloiden unter Bildung von Phenylimidothiocarbonsäu $C_6H_5N:C(SAg)(OC_2H_5) \longrightarrow C_6H_5N:C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$, und la solche Verbb. durch H_2SO_4, Anilin und NH_3 bei hohen Temp spalten. Vff. haben nun solche Verbb. dargestellt und mit Acylim kohlensäureestern, $C_6H_5CO.N:C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$, sowie Anilidoim kohlensäureestern, $C_6H_5NH.N:C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$, verglichen. reagieren mit CH_3COCl und C_6H_5COCl schon in der Kälte heft Abspaltung von Alkylchlorid, während die Liebermannsche mit den Chloriden sich ohne bemerkbare Rk. mischen lassen. E längeren Erhitzen bildet sich nach der folgenden Gleichung ei

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II, 6, 72. — [2]) Amer. (24, 424—444. — [3]) Ann. Chem. 207, 148; vgl. JB. f. 1881, S. 332.

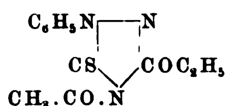
$C_6H_5N:C(SCH_3)(OCH_3) + C_6H_5COCl = CH_3Cl + C_6H_5N$).$COSCH_3$. Analog gestaltet sich die Einw. von HCl:



CH_3COCl anstatt auf die Ester auf die Ag-Salze einwirken, man neben AgCl Acetylverbb. $C_6H_5N:C(SAg)(OCH_3)$ gibt $(C_6H_5)CSOCH_3$. Mischt man Acetyl- oder Benzoylrhodanid lthioncarbazinsäureester, so wird H_2S entwickelt, wenn ein vorliegt, und man gelangt zu Triazol- oder Thiobiazolon- während bei Thiolverbb. kein H_2S entwickelt wird und ein rod. entsteht. $C_6H_5CONCS + C_6H_5NH.NH.COSC_2H_5$ ONH.CSN(C_6H_5).NH.$COSC_2H_5$. Mit C_6H_5NCO reagieren azinsäureester ohne H_2S-Entw.: $C_6H_5NCO + C_6H_5NH.NH$ $= C_6H_5NH.CON(C_6H_5)NH.CSOC_2H_5$. Daß die Addition t C_6H_5 verbundenen N erfolgt, schließen Vff. aus dem Verhalten gegen Alkyljodide und Alkali. Im Anschluß an diese Versuche noch die Einw. von $Cl.COOC_2H_5$ auf das Bendersche Salz, SK, studiert. *Methylthioncarbanilsäuremethylester*, $C_9H_{11}NOS$ $C_6H_5N.CS.OCH_3$, bildet sich bei Einw. einer methylalkoh. sg. auf das Chlorid $C_6H_5(CH_3)N.CSCl$[1]), farbloses Öl, Sdp.$_{19}$ 52°. *Methylcarbanilsäuremethylester*, $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5(CH_3)$ I_3, entsteht aus der vorigen Verb. beim Kochen mit HgO in .; Öl, Sdp.$_{16}$ 117 bis 119°. *Methylthioncarbanilsäureäthylester*,)N.CS.OC_2H_5, farbloses Öl, Sdp.$_{18}$ 145 bis 150°, das beim t HCl nicht verändert wird. *N-Äthylthiocarbanilsäuremethyl-* $_{13}NOS = C_6H_5(C_2H_5)NCS.OCH_3$, fünfseitige, farblose Tafeln), Smp. 41 bis 42°, Sdp.$_{18}$ 148 bis 149°. *Methylthiolcarbanil-lester*, $C_6H_5(CH_3)N.COSCH_3$, entsteht aus dem entsprechenden beim Erhitzen mit CH_3J auf 103 bis 106°; farblose Platten Smp. 46°, Sdp.$_{16}$ 140 bis 142° (Bertram gibt den Smp. 54° *lethylthiolcarbanilsäureäthylester*, $C_6H_5(CH_3)NCOSC_2H_5$, Smp. °, Sdp.$_{19}$ 160 bis 163°. *N-Äthylthiolcarbanilsäuremethylester*,)N.$COSCH_3$, Öl, Sdp.$_{17}$ 148 bis 149°. *N-Dimethylthioncarb-äthylester*, $(CH_3)_2N.CS.OC_2H_5$, bildet sich beim längeren Stehen ogensäureester und alkoh. Dimethylanilin; Öl, Sdp. 205 bis 206°. lamin konnte kein konstant siedendes Prod. erhalten werden. *lothiolkohlensäuredimethylester*, $C_6H_5N:C(SCH_3)(OCH_3)$, entsteht von CH_3J und CH_3ONa auf Thioncarbanilsäuremethylester, °. Gibt in Bzl.-Lsg. mit HCl neben CH_3Cl *Thiolcarbanilsäure-*, $C_6H_5NH.COSCH_3$, lange, feine, bei 83 bis 84° schm. Nadeln. tzen mit Anilin gibt der Imidothiolkohlensäureester das Carb- m Erhitzen mit C_6H_5COCl auf 150° entsteht neben CH_3Cl *olcarbanilsäuremethylester*, $C_6H_5CO(C_6H_5)N.COSCH_3$, Nadeln nen (aus P. Ä.), Smp. 93°. Mit CH_3COCl gab Phenylimido-säuredimethylester keine Rk., während die analoge Verb. HOC_2H_5 heftig damit reagiert. *Acetylthioncarbanilsäuremethyl-* $CO(C_6H_5)N.CS.OCH_3$, erhält man bei Einw. von CH_3COCl

. 20, 1631; vgl. JB. f. 1887, S. 688.

auf methylthioncarbanilsaures Ag in Bzl.; farblose Kristalle (a A.), Smp. 47 bis 49°; wird in alkoh. Lsg. mit HgO entschwefelt. *imidothiolkohlensäurediäthylester*, $C_6H_5N:C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$, Sd bis 160°; gibt mit HCl bei 69° schmelzende Nadeln von Thiol säureäthylester. *Phenylimidothiolisoamylkohlensäureäthylester*, C $(SC_5H_{11})OC_2H_5$, entsteht aus Amylbromid und dem Na-Salz de carbanilsäureäthylesters als Öl, das unter vermindertem Druck wird und mit HCl das bei 66° schmelzende Isoamylthiolcarbanila Aus Acetylrhodanid und Phenylthioncarbazinsäureäthylester



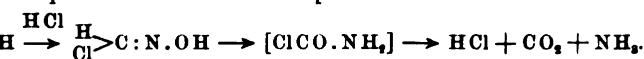
1-Phenyl-3-äthoxy-4-acetyl-5-sulfot $C_{12}H_{13}N_3O_2S$ (s. nebenstehende Formel), bei 93 bis 94° schm. Nadeln. Analog mit Benzoylrhodanid das *1-Phenyl-3-ät benzoyl-5-sulfotriazolon*, $C_{17}H_{15}N_3O_2S$, bis 138° schm. Prismen; sehr beständig beim Kochen mit H KOH und Anilin. Erwärmt man eine Mischung von Thiolphe azinsäureester und Acetylrhodanid in Bzl., so tritt keine H_2S-E und man gelangt zum *c-Acetylsulfo-b-phenyl-a-semicarbazidsä äthylester*, $CH_3CONH.CS.N(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$, lange, bei 14 Prismen. *c-Benzoylsulfo-b-phenyl-a-semicarbazidsäurethioläi* $C_6H_5CONH.CS.N(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$, bildet sich aus Benzoyl und Thiolphenylcarbazinsäureester; farblose Nadeln oder Prism 148 bis 150°. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäurethionäthylester*, $.CON(C_6H_5)NH.CSOC_2H_5$, bildet sich beim gelinden Erwär Thionphenylcarbazinsäureäthylester und Phenylisocyanat; farb 114 bis 115° schm. farblose Prismen, die beim Erhitzen mit Anil anilid geben. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäurethioläthylester*, $.CON(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$, entsteht aus Phenylisocyanat un carbazinsäureester; kleine, in A. schwer l. Platten, Smp. 156°, Kochen mit Alkali zers. werden. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsä methylester*, $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)NHCOSCH_3$, kleine, bei 18 Platten. Dieser Ester sollte in Diphenylimidobiazolonyl-μ-met übergeführt werden, doch war dieser Versuch ohne Erfolg. D ist identisch mit der aus Diphenylharnstoffimidothiolmethyläthyl und HCl gebildeten Verb. Beim Erhitzen über den Smp. zers unter Abgabe von Mercaptan und Phenylisocyanat. Er ist H_2SO_4 l. und aus der Lsg. durch W. fällbar, mit Essigsäure geht er unverändert in Lsg. und kristallisiert daraus in Prism konz. sd. HCl ist der Ester unl., in Alkali ll. Beim Erhitzen m entstand ein bei 161° schm. Körper, der nicht dem gewünscht entsprach. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäurethiolbenzylester*, C_6H_5 $.N(C_6H_5)NH.COSCH_2C_6H_5$, bildet sich aus Phenylisocyanat un phenylcarbazinsäurebenzylester in Bzl.; kleine, bei 150° schm. *Thiolmethyläthylkohlensäureesterdiphenylsemicarbazon*, C_6H_5N $(C_6H_5)N:C(SH_3)OC_2H_5$, entsteht, wenn man bei Eiskälte CH_3 CH_3J zu Diphenylsemicarbazidsäurethionäthylester gibt. Das wird mit Ä. entzogen und bildet aus A. bei 108 bis 109° schm. Mit HCl in Bzl.-Lsg. wird C_2H_5Cl abgespalten, und es resul oben beschriebene, bei 186° schm. Thiolmethylester. *Thioldiäth säureesterdiphenylsemicarbazon*, $C_6H_5NH.CON(C_6H_5)N:C(SC_2H_5)$

us C_2H_5Br, C_2H_5ONa und Thionsemicarbazidsäureäthylester. us verd. A.), Smp. 111°; mit HCl entsteht Thiolsemicarbazidester. *α-Äthoxy-α-phenylimido-β'-phenyloxybiazolin*, $C_{16}H_{15}N_3O_2$. Dies scheint die S-freie Verb. zu sein, die das oben gehlensäureesterderivat begleitet, und wird erhalten, wenn man yl-α-semicarbazidsäurethionäthylester in A. mit C_2H_5ONa hitzt; lange, dünne, bei 86° schm. Prismen.

C_6H_5N—N | ‖ $H_5N=C—O—COC_2H_5$ II. C_6H_5N—N | ‖ $C_6H_5N—C—O—CSCH_2C_6H_5$

nercapto-α'-phenylimido-β'-phenyloxybiazolin, $C_{21}H_{17}N_3OS$) entsteht, wenn man die Lsg. von Semicarbazidsäurethion- in wäss. Alkali mit $C_6H_5CH_2Cl$ erwärmt; erstarrendes Öl, ei 110 bis 112° schm. Nadeln (aus A.), unl. in HCl und KOH. Eigenschaften hat es nichts mit dem von Marckwald ben *1,4-Diphenyltriazolon-3-methylmercaptan* gemein. Letzteres her keine Triazolverb. zu sein. *Benders Salz*, $C_2H_5O.COSK$, nit *Chlorkohlensäureester* heftig. Hierbei treten CO_2, COS, onat, sowie Thioläthylcarbonat als Rk.-Prodd. auf. *Xanthogenlium*, $C_2H_5O.CS.SK$, und *Chlorkohlensäureäthylester* gaben CS_2, Äthylcarbonat, Thionäthylcarbonat, Xanthogensäureester es Verb., $S(.CSOC_2H_5)_2$. *Dithiocarbanilsaures NH_4* und *Chloreester* lieferten unter heftiger Rk. COS, Carbanilid, sowie einen schm. Monophenylthioharnstoff. Das *Phenylhydrazinsalz der ylcarbazinsäure* und *Chlorkohlensäureester* gaben das von Widriebene, bei 76 bis 77° schm. Äthylphenylcarbazinat, C_6H_5NH $C_2H_5.H_2O$. *Tr.*

nd Scholl und F. Kacer. Die Beziehungen der Knallsäure nsäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und ksilber [1]). — Vff. besprechen an einer Reihe von Beispielen die aus der Fulminat- in die Cyanatreihe und die bei diesen Rkk. nen Zwischenprodd. So bildet sich z. B. bei der Einw. von Knallquecksilber als Zwischenprod. Monochloroformaldoxim:



$$H \xrightarrow{HCl} {}^{H}_{Cl}{>}C:N.OH \longrightarrow [ClCO.NH_2] \longrightarrow HCl + CO_2 + NH_3.$$

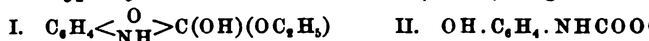
ungen der Knallsäure zur Isocyansäure sind theoretisch und tell festgelegt. Die im folgenden mitgeteilte Bildung von *han* aus Phenol und Knallquecksilber ist ein neuer experi- Beweis auf diesem Gebiete und zugleich das erste Beispiel nüpfung der Fulminat- und Urethangruppe: In 200 g Phenol, is 160° erhitzt, werden allmählich 65 g alkoholfeuchtes Knallr eingetragen. Nach Beendigung der Rk. wird das Phenol im m abgetrieben. Aus dem wäss. Rückstand scheidet sich beim *Phenylurethan*, $NH_2.CO.OC_6H_5$, Smp. 141° aus W., aus, das seifen mit H_2SO_4 zu Phenol und NH_3 und Überführung in als solches identifiziert wurde. *Stlm.*

Ransom. Über o-Oxyphenylurethan und o-Aminophenylnat [2]). — Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen

---

[1]) . 33, 51—54. — [2]) Daselbst, S. 199—205.

mit demjenigen der Arbeit [1]) über die mol. Umlagerung von o
phenylcarbonat in o-Oxyphenylurethan. Nachzutragen ist f
Für *o-Oxyphenylurethan* sind 2 Formeln (I u. II) möglich.



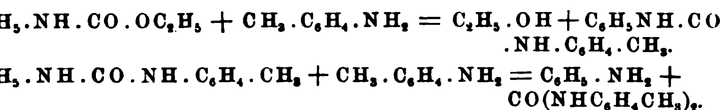
Für I spricht, daß die *Benzoylverb.* (Smp. 76°), welche C_6H_5
enthält, identisch ist mit der Verb., die aus Benzoyl-o-amidoph
$ClCOOC_2H_5$ entsteht. Die Methylierung mittels Diazomethan
doch die Formel II sicher. Weiter ist nachzutragen, daß *o-*
phenylharnstoff, $CH_3O.C_6H_4NHCONH_2$, durch Einw. von NH
aus o-Methoxyphenylurethan und PCl_5 erhaltene Harnstoffch
bildet. Letzteres gibt mit Anilin den entsprechenden *Anisidin*
$CH_3O.C_6H_4NH.CONHC_6H_5$ (Smp. 140 bis 142°), der identisc
dem aus o-Anisidin und CNOK erhaltenen Prod.

Julius Stieglitz und Ralph H. Mc Kee. Über die Sauer
der Harnstoffe: Methylisoharnstoff [2]). — In Fortsetzung der V
wurde gefunden, daß Cyanamide der sekundären aromatisch
ebenso leicht wie Phenylcyanamid, wenngleich auf andere
durch Anlagerung von AA. in die entsprechenden *Isoharnstoffä*
geführt werden. *Methylphenylcyanamid*, $C_6H_5.N.(CH_3).CN$,
entsprechenden Thioharnstoff mit alkalischer Pb-Lsg. oder
Verfahren von Wallach [4]) in Kristallen vom Smp. 30,5° erhalt
rend die Carbodiimide in $C(N.C_6H_5)_2$ am glattesten durch Na-
in Isoharnstoffäther übergeführt werden, geht diese Rk. bein
cyanamid nur mit A. und HCl vor sich. Die Alkylphenylc
reagieren schneller mit Na-Alkoholat als mit A. und HCl.
dingungen für die schnelle Aufnahme von A. scheinen weniger
Konstitution als von den Eigenschaften der Cyanamide ab
Die, welche leicht mit Basen Salze bilden, nehmen am besten u
Einfluß von Säuren A. auf. — Trägt man in die gekühlte al
von Methylphenylcyanamid Na-Äthylat ein und leitet nach 2 T
in die Lsg., so scheidet sich auf Zusatz von W. *as-Äthylisophen*
harnstoff (Iminophenylmethylcarbaminsäureester), $C_6H_5.N.(CH_3)C$
$:NH$, aus; Fl., Sdp.$_{21}$ 137°. *Platinat*, $(C_{10}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$, ge
Smp. 160° unter Zers. Der Harnstoffäther zerfällt mit trock
bei 54° in Äthylchlorid und *as-Methylphenylharnstoff*, C_6H_5.
$CO.NH_2$, Smp. 81° (aus Ligroin). — Aus Methylalkoholat und
äthylcyanamid bildet sich *as-Methylisophenyläthylharnstoff*, C_6H_5.
$C(:NH).O.CH_3$, Fl., Sdp.$_{15}$ 126°. — Den ersten Vertreter der S
äther der Harnstoffe, *Methylisoharnstoff*, $NH_2.C.(OCH_3):NH$, st
aus Ag-Cyanamid, Methylalkohol und HCl oder aus Cyanamid
+ HCl dar. *Chlorhydrat*, $C_2H_6N_2O.HCl$, Prismen aus A., Sm
Platinat, $(C_2H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$, Smp. 178° unter Zers. Das Ch
gibt, mit Ag_2O und W. behandelt, eine stark alkalisch rieche
der freien Base.

A. E. Dixon. Einwirkung der Urethane auf primäre Ben
— Manuelli und Comanducci haben durch Erhitzen von

[1]) Amer. Chem. J. 23, 1—50; vgl. späteres Kapitel „Aminoph
[2]) Ber. 33, 807—812. — [3]) Ber. 32, 1494; vgl. JB. f. 1899, S. 1582.
32, 1872; JB. f. 1899, S. 1391. — [5]) Chem. News 82, 299.

n und p-Toluidin eine Substanz hergestellt, die sie für *Phenyl-p-rbamid*, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, hielten. Sie geben den zu 259° an, während andere Forscher den Smp. 211 bis 212° en. Vf. hielt es für nicht ausgeschlossen, daß die Verb. von ıelli und Comanducci die labile Form $C_6H_5{-}N{=}C(OH).NH$ $.CH_3$ sei, und stellte deshalb verschiedene Verbb. aus Urethanen romatischen Basen dar. Beim Erhitzen von Phenylurethan und idin entsteht *Anilin* und eine kristallinische Verb. vom Smp. 260 31°, welche nicht etwa *Phenyl-p-tolyl-*, sondern *Di-p-tolylcarb-* ist. Daneben tritt eine kleine Menge *Phenyl-p-tolylcarbamid* vom 213 bis 214° auf. Vf. stellt den Vorgang schematisch durch de Gleichung dar:



$$H_5.NH.CO.OC_2H_5 + CH_3.C_6H_4.NH_2 = C_2H_5.OH + C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3.$$

$$H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 + CH_3.C_6H_4.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + CO(NHC_6H_4CH_3)_2.$$

t man Anilin und p-Tolylurethan, so entsteht *Phenyl-p-tolylcarb-* vom Smp. 213 bis 214° neben geringen Mengen *Di-p-tolylcarbamid* (?) Smp. 256 bis 257°. Aus o-Toluidin und Phenylurethan wird *Anilin* balten und daneben *Di-o-tolylcarbamid*, Prismen, Smp. 249 bis 250°, *Phenyl-o-tolylcarbamid*, Nadeln vom Smp. 203 bis 204°, gebildet. hien dem Vf. nicht unwahrscheinlich, daß das β-Phenyl-α-naphtyl-mid von Manuelli und Comanducci aus Phenylurethan und phtylamin vom Smp. 277 bis 278° in Wirklichkeit *Di-α-naphtyl-mid* ist, weshalb er die Rk. nachprüfte. Phenyl-α-naphtylcarbamid, wei verschiedenen Wegen hergestellt, zeigte Smp. 222 bis 223°. zweiten Male geschmolzen, liegt der Smp. 20° höher. Erhitzt man lurethan mit α-Naphtylamin, so entsteht Anilin und ein Rückstand, er beim Kochen mit A. *Di-α-naphtylcarbamid* vom Smp. 286 bis hinterläßt. In Lsg. geht ein Prod., welches in wolligen Nadeln vom 221° kristallisiert. Nach dem Schmelzen verhalten sich die Nadeln wie oben beschrieben und sind höchstwahrscheinlich *Phenyl-phtylcarbamid*. Aus n-Amylamin und Phenylurethan erhielten ıelli und Comanducci eine Verb. vom Smp. 238°, die sie für *nylphenylcarbamid* hielten, die Vf. aber als Carbanilid ansieht. *Bsch.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-n zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Harn-n der Naphtalinreihe. [D. R.-P. Nr. 116200][1]). — Durch Behand-der Amidonaphtole und deren Derivate, bei denen sich OH und weder in Ortho- noch in Peristellung zueinander befinden, bei einer HCl bindenden Substanz mit $COCl_2$ erhält man neue Verbb., lchen die OH völlig intakt sind und welche mit 1 wie mit 2 Moll. verbb. zu wertvollen Azofarbstoffen zusammentreten. Aus der nido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure z. B. entsteht: $(SO_3H).C_{10}H_5(OH)$ $CONH.C_{10}H_5(OH)(SO_3H)$. Nach einem weiteren Patent derselben : „Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen ent-nden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe" [D. R.-P. Nr. 116201][2]),

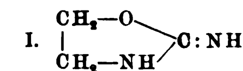
---

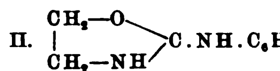
[1]) Patentbl. 21, 1605. — [2]) Daselbst.

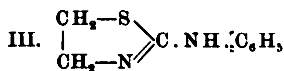
erhält man Verbb. analoger Kombination, wenn man das $COCl_2$ durch $CSCl_2$ ersetzt. Die neuen Verbb. sollen zur Darst. von Azofar[...] verwendet werden.

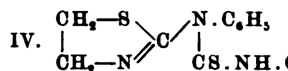
C. Manuelli und V. Recchi. Einwirkung von Urethan auf [...]tische Amine [1]). — Auf Urethan wirken in Ggw. von geschm[...] Natriumacetat bei 150 bis 170° die drei Phenylendiamine im Si[...]gender Gleichung ein: $NH_2COOC_2H_5 + C_6H_4(NH_2)_2 = CO(N[...]$ $+ NH_3 + C_2H_5OH$. So wurde der *o-Phenylenharnstoff*, $C_7H_6N[...]$ [...]halten; Blättchen aus A., Smp. 307 bis 310°. *m-Phenylenh[...]* $C_7H_6N_2O$, unl. in allen Lösungsmitteln; amorphes, weißes Pulver; [...] sich bei 320°, ohne zu schm. *p-Phenylenharnstoff*, $C_7H_6N_2O$, [...] amorphes Pulver; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Bei Ei[...] Phosphorpentachlorid, dem etwas Oxychlorid beigemischt ist, [...] O-Atom der Carbonylgruppe der tautomeren Phenylenharnstoffe [...] ersetzt: $CO<^{NH}_{NH}>C_6H_4 + PCl_5 = Cl.C\leqslant^{NH}_{N}>C_6H_4 + HCl +$ [...] indem aus einer NH-Gruppe H austritt und Doppelbindung zwi[...] und N entsteht. So wurde aus der o-Verb. das *Benzoglyoxali[...]* $C_7H_5N_2Cl$, erhalten; weißes Pulver aus verd. A., Smp. 215°; brä[...] am Lichte. Aus der m-Verb. wurde eine Substanz $C_7H_5N_2Cl$ dar[...] die aus alkoh. Lsg. durch W. ausgefällt werden konnte. Das Pr[...] sich bei 200°, ohne zu schm. Aus der p-Verb. konnte ein analog[...] noch nicht ganz rein erhaltenes Prod. gewonnen werden. Die Vf[...] Versuche in Aussicht, diese Halogenderivate durch geeignete Re[...] in die Verbb. $C_6H_4\leqslant^{NH}_{N}>CH$ überzuführen.

Ernst Menne. Über Pseudoharnstoffe [2]). — Vf. stellte [...] ψ-Thioharnstoffen entsprechenden ψ-Harnstoffe dar, deren [...] *Äthylen-ψ-harnstoff* (I), bereits von Gabriel [3]) beschrieben ist.









Ihre Bildung erfolgt nicht so glatt wie die der ψ-Thioharnsto[...] fast allen Fällen konnte der intermediär sich bildende halog[...] Harnstoff isoliert werden. *Phenyläthylen-ψ-harnstoff* (II): Eine [...] freien Bromäthylamins in Bzl. wurde mit Phenylcyanat versetz[...] Zusatz von Ligroin kristallisiert *β-Bromäthylphenylharnstoff*, $C_6[...]$ $.CO.NH.CH_2CH_2Br$, Smp. 106 bis 107°, aus. Kochen mit W. [...] Bromhydrat des entsprechenden ψ-Harnstoffs; der freie *ψ-Harns[...]* [...]stallisiert aus A., Smp. 118 bis 119°; identisch mit der von Gab[...] Vinylphenylharnstoff gewonnenen Verb.; *Pikrat*, $C_9H_{10}ON_2.C_6[...]$ Smp. 175°. — Bromäthylamin gibt in Bzl.-Lsg. mit Phenylsenföl da[...] *hydrat* des *Phenyläthylen-ψ-thioharnstoffs* als schnell erstarrendes [...]

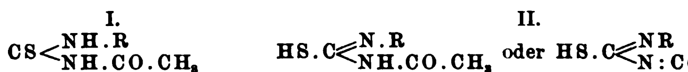
---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 269—272. — [2]) Ber. 33, 6[...] — [3]) Ber. 22, 1139 ff.; vgl. JB. f. 1889, S. 780.

nfolge Wasseranziehung wieder verflüssigt. Die freie Base (III) llisiert aus A. in Nadeln vom Smp. 159 bis 160°; ll. in den organ Solventien, schwer in W. *Pikrat*, $C_{15}H_{13}N_5O_7S$, gelbe Nadeln, 198 bis 202°. *Aurat*, $(C_9H_{10}N_2S.HCl)AuCl_3$, gelbes Pulver, Smp. is 142°. *Chloroplatinat*, $(C_9H_{10}N_2S.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 199 bis 202°. Erwärmen mit CH_3J bildet sich *Methylphenyläthylen-ψ-thioharn*n Form des *Jodhydrats*, $C_{10}H_{12}N_2S.HJ$, Smp. 165°. — Aus den lmutterlaugen des ψ-Thioharnstoffs schied sich auf Zusatz von n eine aus Amylalkohol in Nadeln vom Smp. 113° kristallisierende ab, aus der alkoh. KOH ψ-Thioharnstoff abspaltete. Vielleicht t der Verb. Formel IV zu. *Propylen-ψ-harnstoffe* wurden durch en substituierter Allylharnstoffe, erhalten aus aromatischen Aminen llylcyanat, mit rauchender HCl im Einschlußrohr auf 100° darlt. Bei Verdünnen mit W. schied sich ein braunes Öl ab, in dem *-Chlorpropylharnstoff*, $X.NH.CO.NHCH_2CH.Cl.CH_3$, enthalten Aus der salzsauren Lsg. scheidet sich auf Zusatz von KOH der *rnstoff* aus. — 1. Der aus Allylcyanat und Anilin dargestellte *henylharnstoff* bildet derbe Nadeln, Smp. 115,6°. *β-Chlorpropyllharnstoff*, $C_{10}H_{13}N_2OCl$, Kristalle aus A., Smp. 121°. *N-Phenyllen-ψ-harnstoff*, $C_{10}H_{12}N_2O$, Smp. 132°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. *t*, $C_{16}H_{15}N_5O_8$, gelbes Pulver, Smp. 166 bis 168°. *Aurat*, $(C_{10}H_{12}N_2O$ $AuCl_3$, Blättchen, Smp. 168°. *Platinat*, $(C_{10}H_{12}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, Pulver, zers. sich beim Erhitzen. 2. *Allylmethylphenylharnstoff* llylcyanat und Methylanilin), bei — 10° erstarrendes Öl. *Methyllpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O$, Öl. *Pikrat*, $C_{17}H_{17}N_5O_8$, Smp. is 157°. 3. *o-Tolylharnstoff*, Smp. 152° (aus W.). *β-Chlorpropylharnstoff*, $C_{11}H_{15}N_2OCl$, Smp. 95 bis 97° (aus A.). *o-Tolylpropylenrnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O$, Smp. 80°. *Pikrat*, $C_{17}H_{17}N_5O_8$, gelbe Nadeln, 168 bis 170°. *Aurat*, $(C_{11}H_{14}N_2O.HCl)AuCl_3$, Smp. 140 bis 142°. *-Tolylallylharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O$, Nadeln, Smp. 115° (aus A.). *lorpropyl-m-tolylharnstoff* konnte nicht rein erhalten werden. *lylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O$, Smp. 86 bis 87°. *Pikrat*, $_7N_5O_8$, amorphes Pulver. *Aurat*, $(C_{11}H_{14}N_2O.HCl)AuCl_3$, gelbe , Smp. 115°. Orangerotes *Platinat*, $(C_{11}H_{14}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, 157° unter Zers. 5. *p-Tolylallylharnstoff*, Nadeln, Smp. 139°. *lorpropyl-p-tolylharnstoff*, $C_{11}H_{15}N_2OCl$, Blättchen, Smp. 138°. *ylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O$, Smp. 118°. *Pikrat*, $C_{17}H_{17}N_5O_8$, 184°. *Aurat*, $(C_{11}H_{14}N_2O.HCl)AuCl_3$, Smp. 167 bis 168°. *Platinat*, $_{14}N_2O.HCl)PtCl_4$, Smp. 185°. 6. *α-m-Xylylallylharnstoff*, Smp. 165°. *lorpropyl-α-m-xylylharnstoff*, $C_{12}H_{17}N_2OCl$, gelbliche Nadeln. *Xylylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{12}H_{16}N_2O$, Smp. 86 bis 88° (aus Ligroin). *t*, $C_{18}H_{19}N_5O_8$, Smp. 172 bis 174°. *Aurat*, $(C_{12}H_{16}N_2O.HCl)AuCl_3$, sich beim Erhitzen. *Platinat*, $(C_{12}H_{16}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, zers. sich 60°. 7. *Allylcyanat* und o-Anisidin vereinigen sich erst bei einem Stehen zu *o-Anisylallylharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, Smp. 112° (aus A.). *lorpropyl-o-anisylharnstoff*, $C_{11}H_{15}N_2O_2Cl$, Smp. 103° (aus A.). *isylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, Smp. 87 bis 88° (aus Ligroin). *t*, $(C_{11}H_{14}N_2O_2.HCl)AuCl_3$, Smp. 129°. *Platinat*, $(C_{11}H_{14}N_2O_2$ $_2PtCl_4$, Smp. 160 bis 161°. 8. *m-Phenetylallylharnstoff*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, 154°. *β-Chlorpropyl-m-phenetylharnstoff*, $C_{12}H_{17}N_2O_2Cl$, Smp. 116°

(aus Ligroin). *m-Phenetylpropylen-ψ-harnstoff*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, bis 113° (aus Ligroin). *Pikrat*, $C_{18}H_{19}N_5O_9$, Smp. 166 bis 168 ($C_{12}H_{16}N_2O_2HCl$)$AuCl_3$, Smp. 150°. *Platinat*, ($C_{12}H_{16}N_2O_2$.H Smp. 180° unter Zers.

A. Hugershoff und W. Chr. König. Einige isomere A harnstoffe der Naphtalinreihe [1]). — Durch Einw. von Essigsäur auf monosubstituierte Thioharnstoffe entstehen, wie Hugersh zeigt hat, Acetylderivate, die sich beim Erhitzen in isomere V lagern. Die beiden Isomeren unterscheiden sich vorzugswe ihr Verhalten gegen NaOH und HgO (vgl. nachstehendes R zuerst entstehenden labilen Verb. kommt die Formel I, der stabilen Verb. die Formel II zu.



Analog den Thioharnstoffen der Benzolreihe reagieren auch β-Naphtylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid. *Acetyl-α-na carbamid*, $CH_3.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$ (α), entsteht beim Dige Harnstoffs mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; far stalle, Smp. 146°, aus A. Durch vorsichtiges Erhitzen auf isomerisiert es sich zu *Acetyl-α-napthylisothiocarbamid*, CH_3.C .(SH):$N.C_{10}H_7$, Nadeln aus Bzl., Smp. 197°; wl. in A., Bzl., Ä l. in Eisessig. *Acetyl-β-naphtylthiocarbamid*, Nadeln, Smp. 14 den organischen Solventien. *Acetyl-β-naphtylisothiocarbamid*, aus A., Smp. 158°; leichter l. wie das Isomere.

A. Hugershoff und W. Chr. König. Verhalten der Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge [3]). — Die labilen A harnstoffe zerfallen mit Alkali, wenn sie dadurch nicht vorhe siert werden, wie Acetyl-β-naphtyl- und Acetyl-p-tolylthioha Rhodanate und das aromatische Acetamid. Der Zerfall de Verbb. vollzieht sich quantitativ unter Bildung der Thioharn Essigsäure. — 2 g *Acetyl-α-naphtylthioharnstoff* lieferten beim mit NaOH auf dem Wasserbade *Acet-α-naphtalid*, Smp. Rhodanwasserstoffsäure. Die *Isoverb.* gab bei gleicher Be *α-Naphtylthioharnstoff*, Smp. 196 bis 197°, und Essigsäure. *naphtylthioharnstoff* zerfiel dabei in *β-Naphtylthioharnstoff*, S das Waschwasser enthielt nur Spuren Rhodanwasserstoffsäure. *verb.* zerfiel quantitativ in *β-Naphtylthioharnstoff* und Essigsäur *o-tolylthioharnstoff* lieferte *Acet-o-toluid*, Smp. 108°; die isom *o-Tolylthioharnstoff*, Smp. 158 bis 160°. Aus *Acetyl-p-tolylthi* entstand ebenso wie aus der entsprechenden *Isoverb. p-Toly stoff*, Smp. 182°.

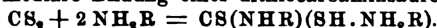
J. v. Braun. Eine neue bequeme Darstellung aromatisc harnstoffe [4]). — Fügt man zu einem Gemisch von 2 Moll. eines Amins und 1 Mol. CS_2 Wasserstoffsuperoxyd (etwa 1 Mol. in Lsg.) und schüttelt, so erwärmt sich die Fl., und es scheide

---

[1]) Ber. 33, 3029—3032. — [2]) Ber. 32, 3649; vgl. JB. f. 1899 — [3]) Ber. 33, 3033—3035. — [4]) Daselbst, S. 2726—2727.

erstarrendes Öl ab, das aus einem Gemenge von Schwefel und rnstoff besteht. Die Rk. verläuft in drei Phasen:

I. Intermediäre Bildung eines dithiocarbaminsauren Salzes:



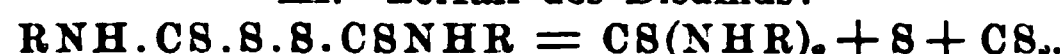
$$CS_2 + 2\,NH_2R = CS(NHR)(SH.NH_2R).$$

II. Oxydation desselben zu einem unbeständigen Disulfid:



$$HR)(SHNH_2R) + H_2O_2 = RNH.CS.S.S.CS.NHR + 2NH_2R + 2H_2O.$$

III. Zerfall des Disulfids:



$$RNH.CS.S.S.CSNHR = CS(NHR)_2 + S + CS_2.$$

ch II regenerierte Amin und der nach III regenerierte CS_2 wirken nem nach I aufeinander ein. [Wird dagegen Jod statt des H_2O_2 nen, so verbindet sich der durch Oxydation des dithiocarbamin- Salzes entstehende HJ mit dem Amin.] Nach diesem Verfahren aus 10 g Anilin etwa 11 g *Diphenylsulfoharnstoff*, Smp. 154°, s o-Toluidin der bei 160° schmelzende *Di-o-tolylsulfoharnstoff* n. Fettamine mit CS_2 liefern nach dieser Methode vorwiegend *Stlm.*

v. Walther und A. Stenz. Einwirkung von Chloressigsäure loraceton auf Thiocarbanilide und Thiosemicarbazide. Vorläufige ng[1]). — Sulfocarbanilid gibt mit p-Toluidin in alkoh. Lsg. *p-tolylthioharnstoff* vom Smp. 158°. In sd. Eisessig entsteht die *Verb.* vom Smp. 141°, die in die höher schm. überführbar ist. *p-tolylthiosemicarbazid* existiert auch in zwei Formen, und zwar np. 165 und 176°, ebenso *Phenyl-p-tolylsulfhydantoin* vom Smp. d 169°. Auch hier geht die niedriger schm. Form beim Erhitzen ch in die höher schm. über. *Diphenylthiosemicarbazid* vom Smp. ibt mit Chloressigsäure zwei Isomere, und zwar vom Smp. 200 0°. Mit alkoh. HCl ist das erstere in das letztere überführbar. loraceton entsteht aus dem Diphenylthiosemicarbazid nur eine benso aus Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid und den entsprechen- und m-Tolylverbb. Dagegen gibt Phenyl-p-tolylthioharnstoff mit eton auch zwei Isomere, und zwar vom Smp. 116 und 136°. *Bsch.*

B. Dains. Über die Einwirkung saurer Reagenzien auf sub- e Harnstoffe. I. Mitteilung[2]). — Bei Einw. von Benzoylchlorid ylisodiphenylharnstoff erhielt Vf. Benzoyldiphenylharnstoff[3]):

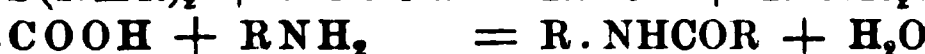


$$_5NH.C(NC_6H_5)(OC_2H_5) \longrightarrow C_6H_5NH{-}CO{-}N(COC_6H_5)C_6H_5.$$

atz des Anilidowasserstoffs substituierter Harnstoffe durch Säure- ßt sich nur auf ähnlichen Umwegen erreichen. Es ist dem Vf. glückt, aus den entsprechenden Harnstoffen direkt solche Verbb. lten. Erhitzt man Sulfocarbanilid z. B. mit Essigsäure, Butter- Benzoësäure und Salicylsäure, so bildet sich das entsprechende *ilid* und *Diphenylharnstoff*; daneben *Phenylsenföl*. Die Rkk. ich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$S(NHR)_2 + RCOOH = RNCS + R.NH_2.R.COOH$$



$$COOH + RNH_2 = R.NHCOR + H_2O$$



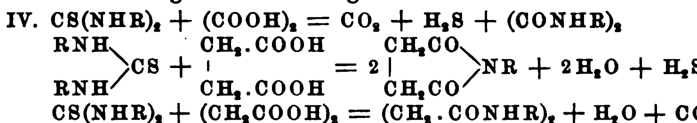
$$NCS + RCOOH = RNHCOR + COS(H_2O + COS = CO_2 + H_2S).$$

lung des Diphenylharnstoffs erklärt Vf. durch Dissoziation des nstoffs in Carbodiimid und H_2S. Das Carbodiimid reagiert mit

---

J. pr. Chem. [2] 61, 575—576. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 181—198. selbst 21, 181; vgl. JB. f. 1899, S. 1578.

organischen Säuren wie folgt: $(RN)_2C + 2\,RCOOH = (R$ $+ (RCO)_2O$. Bei zweibasischen Säuren, wie Oxalsäure, Bernst Phtalsäure, verläuft die Rk. bei Einw. auf Sulfocarbanilid im lichen nach folgender Gleichung:

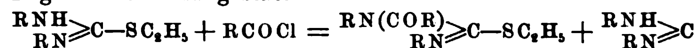


IV. $CS(NHR)_2 + (COOH)_2 = CO_2 + H_2S + (CONHR)_2$

$$\begin{matrix}RNH\\RNH\end{matrix}\!\!>CS + \begin{matrix}CH_2.COOH\\|\\CH_2.COOH\end{matrix} = 2\begin{matrix}CH_2CO\\|\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>NR + 2\,H_2O + H_2S$$

$$CS(NHR)_2 + (CH_2COOH)_2 = (CH_2.CONHR)_2 + H_2O + C$$

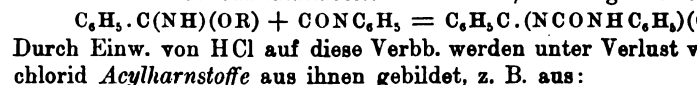
Daneben kann mehr oder weniger Senföl gebildet werden. Aus d Prodd. von Säurechloriden (wie Acetyl-, Butyryl-, Benzoylchlo Harnstoffen ließen sich jeweils das entsprechende Anilid und ein derivat isolieren. Da bei dieser Rk. vorübergehend ein Geruch nac isocyanat auftritt, so erklärt Vf. die Bildung nach folgender G $(RNH)_2CO + RCOCl = RNHCOR + RNCO + HCl = RNH.C(NR).R.$ *Acetdiphenylamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$, wird aus Bzl. rein kristallinisch Smp. 131 bis 132°. *Pikrat*, Smp. 165°. *Platinsalz*, $C_{28}H_{30}N_4Pt$ 210°. *α-Diphenylbutanamidin*, $C_{16}H_{18}N_2$, Nadeln, Smp. 105°. *salz*, $C_{32}H_{38}N_4PtCl_6$. — *Diphenylbenzenylamidin*, Smp. 145°. *P* $C_{38}H_{34}N_4PtCl_6$, Smp. 216° [1]). — *Säurechloride und Alkylthiol* In Pyridinlsg. entstehen *Acylthiocarbanilide*; beim Verschmelz und *Acylanilid* neben geringen Mengen einer Amidinbase. *Al thioharnstoff* und Acetylchlorid geben *N-Phenylpropylenpseudo stoff*, Smp. 115°. *Pikrat*, Smp. 153°. *Platinsalz*, $(C_{10}H_{12}N_2S)_2$ — *Saure Reagenzien und Isoharnstoffäther*. Amyldi-o-tolyliso und Essigsäureanhydrid gaben Amylacetat, o-Acettoluid un *o-Ditolylharnstoff*. Äthylisocarbanilid und Essigsäureanhydrid 160° Essigäther und Acetanilid. Äthylisodiphenylthioharnstoff u säureanhydrid bilden neben Acetanilid ein Öl, welches durc KOH in Mercaptan und Diphenylharnstoff gespalten wird. von Acetylchlorid auf Äthylisodiphenylharnstoff findet Rk. folgender Gleichung statt:



$$\begin{matrix}RNH\\RN\end{matrix}\!\!\geqslant C{-}SC_2H_5 + RCOCl = \begin{matrix}RN(COR)\\RN\end{matrix}\!\!\geqslant C{-}SC_2H_5 + \begin{matrix}RNH\\RN\end{matrix}\!\!\geqslant C$$

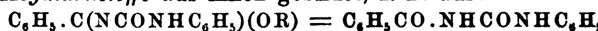
Es bildet sich also *Acetyläthylisodiphenylthioharnstoff*, ein Öl durch alkoh. KOH in Kaliumacetat, Mercaptan und Carbanilid wird. Bei Einw. von Benzoylchlorid verläuft die Rk. analog.

H. L. Wheeler und W. M. Sanders. Über Carbamid-, amid-, Acylthiocarbamidimidoester und Carbamidamidine. Mitteilung [2]). — Durch Vereinigung von Imidoestern mit Iso Senfölen und Acylrhodaniden erhält man den Acylpseudocarbam pseudothiocarbamid- und Diacylpseudothiocarbamidestern isome z. B. aus Phenylisocyanat und einem Imidester ein Addit welches vom Vf. *Carbamidimidoester* benannt ist, nach folgender G



$$C_6H_5.C(NH)(OR) + CONC_6H_5 = C_6H_5C.(NCONHC_6H_5)($$

Durch Einw. von HCl auf diese Verbb. werden unter Verlust v chlorid *Acylharnstoffe* aus ihnen gebildet, z. B. aus:

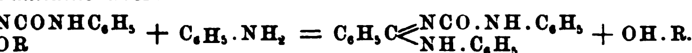


$$C_6H_5.C(NCONHC_6H_5)(OR) = C_6H_5CO.NHCONHC_6H$$

---

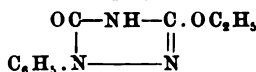
[1]) Kühn, Ber. 18, 1476; vgl. JB. f. 1885, S. 845. — [2]) Am Soc. J. 22, 365—378.

Einw. von Anilin gehen die Verbb. in die schwach basischen *damidine* über:



$NCONHC_6H_5$ / OR $+ C_6H_5.NH_2 = C_6H_5C{<}^{NCO.NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + OH.R.$

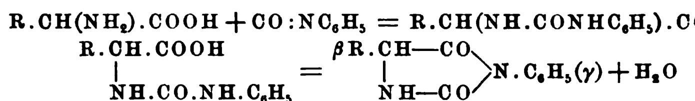
öle geben mit den Imidoestern *Thiocarbamidimidoester*: C_6H_5 $SNHC_6H_5)(OR)$, welche in ihren Rkk. den entsprechenden ganz analog sind. Acetyl- und Benzoylthiocyanat setzen sich Imidoestern zu *Acylthiocarbamidimidoestern* um, die mit Anilin tsprechenden *Amidine*, mit HCl in *Monoacylthiocarbamide*, NH_2 $.CO.C_6H_5$, übergehen. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf carbamidimidoester entstanden nicht Triazole, wohl aber konnte prechende *Triazol* durch Einw. von Phenylhydrazin auf Carbäthoxy- ian, $C_2H_5O.CONHCSOC_2H_5$, erhalten werden. Dieses *Triazol*:



n Kochen mit HCl in Pinners *Urazol* über. Die Salze der Imido- gieren mit den Cyanaten nicht wie die der Amine unter Bildung nstoffen, sondern man erhält z. B. aus Benzimidoisobutylester und lfocyanat einen Körper von der Zus. $C_6H_5C(NH_2)(SCN)(OC_4H_9)$, den entsprechenden Thiocarbamidimidoester nicht überführbar leicht in Isobutylbenzoat und Ammoniumsulfocyanat zerfällt. alten Vff. es auch für wahrscheinlich, daß die Imidoester nicht umderivate sind, sondern sich von der Formel $R.C(NH_2)(Cl)(OR)$. — *Experimentelles. Phenylcarbamidimidoisobutylbenzoat*, C_6H_5 $H_9):(NCONHC_6H_5)$, aus Phenylisocyanat und Benzimidoiso- r, Smp. 99 bis 100°; gibt mit HCl leicht *Phenylacetylphenyl-* , $C_6H_5CH_2.CO.NHCONHC_6H_5$, vom Smp. 166°, und mit Anilin *lphenylcarbamidphenylamidin*, $C_6H_5.C(C_6H_5NH):(NCONHC_6H_5)$, p. 179 bis 180°. *Phenylthiocarbamidimidomethylbenzoat*, C_6H_5 $_3):(NCSNHC_6H_5)$, aus Phenylsenföl und Benzimidomethylester; om Smp. 132°; gibt beim Erhitzen mit HCl *Benzoylphenylthio-* und mit p-Anisidin *Benzenylphenylthiocarbamid-p-anisylamidin*, $(NHC_6H_4OCH_3):(NCSNHC_6H_5)$, Platten vom Smp. 180°. *iocarbamidimidoäthylbenzoat*, $C_6H_5C(OC_2H_5):(NCSNHC_6H_5)$, om Smp. 119°. *Phenylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat*, C_6H_5 $H_9):(NCSNHC_6H_5)$, Tafeln vom Smp. 125°. *Benzenylphenyl- mamidphenylamidin*, $C_6H_5.C(NHC_6H_5):(NCSNHC_6H_5)$, Blättchen, 1 bis 152°. *Benzenylphenylthiocarbamid-β-naphtylamidin*, C_6H_5 $C_{10}H_7):(NCSNHC_6H_5)$, Blättchen vom Smp. 182 bis 183°. *ocarbamidimidoisobutylbenzoat*, $C_6H_5.C(OC_4H_9):(NCSNHCOCH_3)$, Smp. 125 bis 126°. Durch Einw. von HCl entsteht *Acetyl- stoff*. *Benzoylthiocarbamidimidoäthylbenzoat*, $C_6H_5.C(OC_2H_5)$ $HCO.C_6H_5)$, Nadeln, Smp. 131 bis 132°; gibt, mit HCl erwärmt, hioharnstoff. *Benzoylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat*, C_6H_5C $:(NCSNHCOC_6H_5)$, Nadeln, Smp. 120°; durch Einw. von HCl *Benzoylharnstoff* und durch Methyljodid ein *Additionsprod.*, $(OC_4H_9):[NCS(CH_3J).NHCOC_6H_5]$, Prismen, Smp. 204 bis *Benzenylbenzoylthiocarbamidphenylamidin*, $C_6H_5.C(NH.C_6H_5)$ $HCOC_6H_5)$, Prismen, Smp. 145 bis 146°. *Benzenylbenzoylthio-*

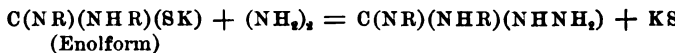
carbamid-o-tolylamidin, $C_6H_5.C(NHC_6H_4.CH_3):(NCSNHCO$ Prismen, Smp. 116 bis 117°. *Benzoylthiocarbamidimidomethyl acetat*, $C_6H_5.CH_2.C(OC_2H_5):(NCSNHCO.C_6H_5)$, Nadeln aus A 140 bis 141°. Durch HCl entsteht *Benzoylthioharnstoff*. — *Thi des Benzimidoisobutylesters* entsteht aus seinen Komponenten und bei etwa 130°; Nadeln *1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon* (Formel s Nadeln, Smp. 150 bis 151°. *Acetylphenylurethan*, $CH_3CO(C_6H_5)NCO$. aus Phenylurethan und Essigsäureanhydrid; farbloses Öl, Sdp. 143°. Durch Phenylhydrazin wird kein Triazolderivat gebildet, s die Acetylgruppe abgespalten.

A. Mouneyrat. Verwandlung der α-Aminosäuren in hydantoine [1]). — Die α-Aminosäuren bilden nach Paal [2]) in alka Lsg. mit Phenylisocyanat *α-Phenylureïdosäuren (Phenylhydantoins* die, wie Vf. gefunden hat, beim Kochen mit HCl (25 %ig) lei *β-Alkyl-γ-phenylhydantoinen* anhydrisierbar sind:



γ-Phenylhydantoin, $C_9H_8O_2N_2$, aus Phenylureïdoessigsäure (aus isocyanat und Glycocoll gewonnen), bildet Nadeln aus W., Smp. 160° (korr.), Guareschi gibt 154 bis 155° an. *β-Methyl-γ- hydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus Alanin; Nadeln aus A. + W., Smp. 173° (korr.). *α-Phenylureïdobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, Nadeln Smp. 170° unter Gasentw. *β-Äthyl-γ-phenylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N$ 126 bis 127° (korr.) unter Zers. *β-Isobutyl-γ-phenylhydantoin*, $C_{13}H$ aus der Phenylcyanatverb. des Leucins, wird aus A. durch W. k nisch gefällt. *α-Phenylureïdohydrozimtsäure*, $C_6H_5.CH_2.CH.(N$ $.NH.C_6H_5)COOH$, vom Smp. gegen 182° unter Zers.; geht beim mit der 400fachen Menge HCl (D. 1,124) in *γ-Phenyl-β-benzylhyd* $C_{16}H_{14}O_2N_2$, über; Nadeln aus A. + W., Smp. 173 bis 174° (korr.).

M. Busch und P. Bauer. Über die Produkte der Einwirku Hydrazin auf Thioharnstoffe [3]). — Thiocarbanilid reagiert mit Hy hydrat in alkoh. Lsg. unter Bildung von 4-Phenylthiosemicarbaz Anilin: $C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5 + N_2H_4 = C_6H_5.NH.CS.N$ $+ C_6H_5.NH_2$. Bei Ggw. von alkoh. KOH reagieren Thioharnsto Hydrazin unter Bildung von *Aminoguanidinen:*

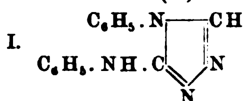


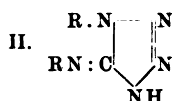
Die früher [4]) bei dieser Rk. aus Thiocarbanilid erhaltene Base C_1 ist ein Anlagerungsprod. von Anilin und Amidodiphenylguanidi auch direkt aus den Komponenten erhältlich ist. Die Amino guanidine sind starke, den Aminoguanidinen ähnliche Basen, Formyl- und Acetylverbb. sofort in Anhydroderivate, Abkömmlin *Triazols* (I), übergehen, während das Benzoylaminodiphenylguani

---

[1]) Compt. rend. **131**, 713—715 und Ber. **33**, 2393—2396. — [2]) B 974; s. JB. f. 1894, S. 1174. — [3]) Ber. **33**, 1058—1073. — [4]) Ber. 3 JB. f. 1899, S. 1592.

tenzfähig ist. Salpetrige Säure führt die Aminodiarylguanidine
'etrazolderivate (II) über.





elles. *4-Phenylthiosemicarbazid*, durch Kochen einer alkoh.
Thiocarbanilid und Hydrazinhydrat dargestellt; Smp. 140°
Zur Darst. des *Aminodiphenylguanidins* werden 10 g Thio-
nit 14 g 50%iger Hydrazinhydratlsg. und 5 g KOH in 50 ccm
auf 110 bis 115° erhitzt; Smp. 98 bis 99° (aus Ä.-Gasolin);
bei 180°; ll. in den gebräuchlichen Solventien; kristallisiert
it Kristallbzl., Smp. 72°; vereinigt sich mit Anilin zu einem
rod., Smp. 105°; mit p-Toluidin zu einer *Verb.* $C_{20}H_{23}N_5$,
[Die früheren (l. c.) Angaben über das *Pikrat* und die
zylidenverb. des Additionsprod. sind dahin zu berichtigen, daß
en vom Aminodiphenylguanidin ableiten. Die früheren An-
das *Oxalat* scheinen jedoch den Tatsachen zu entsprechen.]
Amidodiphenylguanidins, $C_{13}H_{14}N_4 . HNO_3$; ziemlich schwer l.
eln, Smp. 184 bis 186° unter Zers. Das *Sulfat*, $C_{13}H_{14}N_4$
:heidet sich aus A. auf Zusatz von Ä. in Nadeln ab, Smp.
ll. in W. und A. *Chlorhydrat*, zerfließliche Nadeln. Das
$H_{14}N_4 . C_6H_3N_3O_7$, in äth. Lsg. dargestellt, kristallisiert
Kristalläther, schäumt gegen 100° auf, wird wieder fest und
bei 135°. *Oxalat*, $(C_{13}H_{14}N_4)_2 . C_2O_4H_2$, Blättchen, Smp. 209
ter Zers. (aus A.). *Benzylidenaminodiphenylguanidin*, $C_{20}H_{18}N_4$,
sten in Form seines Nitrats, $C_{20}H_{18}N_4 . HNO_3$, durch Schütteln
HNO_3 enthaltenden wäss. Lsg. von Aminodiphenylguanidin-
Benzaldehyd erhalten; derbe Nadeln, Smp. 157° (aus A.); die
kristallisiert aus A. + Ä. schwer in gelblichen Nadeln, Smp.
2°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Gasolin.
zylidenaminodiphenylguanidin, $C_{20}H_{17}N_5O_2$, aus den Kom-
alkoh. Lsg. erhalten; Smp. etwa 130°. *Thiocarbanilido-*
nylguanidin, $C_{20}H_{19}N_5S$, aus Aminodiphenylguanidin und
lkoh. Lsg. dargestellt; Smp. 137° (aus A.), Smp. 90° (aus
allbzl. enthaltend. *4-Phenyl-5-anilidotriazol*, $C_{14}H_{12}N_4$, durch
der Base mit Ameisensäure auf dem Wasserbade erhältlich;
np. 213° aus A.; l. in verd. Mineralsäuren; die Salze zeigen
ziation; Essigsäure liefert kein beständiges Salz; salpetrige
ndert das Triazol nicht; beim Kochen mit Acetanhydrid ent-
Acetylverb., $C_{14}H_{11}N_4 . COCH_3$, Smp. 170 bis 171°; ll. in A. und
altung von Anilin aus dem Triazol gelang nicht. *3-Methyl-*
anilidotriazol, $C_{15}H_{14}N_4$, aus Acetanhydrid und Aminodiphenyl-
Nadeln, Smp. 227 bis 228° (aus Bzl.); ll. in A., wl. in Ä.
lorhydrat, $C_{15}H_{14}N_4 . HCl$, ll. in A., unl. in Ä. *Benzoylamino-*
nidin entsteht beim Versetzen einer äth. Lsg. des Guanidins
lchlorid in Form des Chlorhydrats, aus dem die freie Base
ndeln mit NH_3 und Kristallisation aus A. in Nadeln, Smp.
Zers., erhalten wird; l. in Chlf., wl. in Bzl., Ä., unl. in Ligroin
ulfat, unl. in A.; Smp. 221 bis 222°; bildet unter dem Ein-

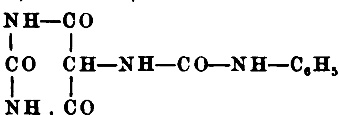
fluß von Alkali kein inneres Anhydrid. Beim Erhitzen über
entsteht jedoch unter H_2O-Abspaltung *3,4-Diphenyl-5-anil*
$C_{20}H_{16}N_4$, Smp. 210 bis 211° (aus A.). *Chlorhydrat*, $C_{20}H_1$
Smp. etwa 223°. — Aus der mit Nitritlsg. versetzten salzsa
des Guanidins scheidet sich *Phenyliminophenyltetrazolon*, $C_{13}H$
Smp. 162 bis 163°; l. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä.; beim Erh
220° entwickelt sich Geruch nach Carbylamin; Säuren gegenüb
rent; bildet mit Alkalien Salze, die durch W. leicht zerlegt wer
Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht *Acetylph*
phenyltetrazolon, $C_{15}H_{13}N_5O$, Smp. 88 bis 89°; ll. in den gebrä
Lösungsmitteln, unl. in Gasolin. — Als Nebenprodd. bei der
Aminodiphenylguanidins entstehen: 1. das *Additionsprod.* von
das Guanidin; 2. eine bei 232° schm., S-freie *Base*; 3. *Dipheny*
Smp. 236°. — Die Aminoditolylguanidine und ihre Derivat
analog dargestellt. *Aminodiorthotolylguanidin*, $C_{15}H_{18}N_4$, S
(aus A.); l. in den gebräuchlichen Solventien außer Gasolin
$C_{15}H_{18}N_4 . HNO_3$, Smp. 118 bis 119°; ll. in W. und A. *Sulfat*
und A. *Benzylidenaminodiorthotolylguanidin*, $C_{22}H_{22}N_4$, Sm
126°; ll. in Bzl., weniger l. in A. und Ä., sehr wl. in Gasolin.
4-o-tolyl-5-o-toluidotriazol, $C_{17}H_{18}N_4$, Smp. 172 bis 175°
o-Tolylimino-o-tolyltetrazolon, $C_{15}H_{15}N_5$, Smp. 152°. *Aminod*
guanidin, $C_{15}H_{18}N_4$, Smp. 152°; l. in A. und Ä. *Benzylidenverb.*,
Smp. 123 bis 124°; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in Gasoli
benzylidenverb., $C_{22}H_{22}N_4O$, aus Salicylaldehyd und dem Guani
A., Bzl., Ä. *Thiocarbanilidoaminoditolylguanidin*, $C_{23}H_{23}N_5S$, S
l. in A., wl. in Ä. und Bzl. *4-p-Tolyl-5-p-toluidotriazol*, $C_{16}H_1$
224°; ll. in A., wl. in Bzl. und W., fast unl. in Ä. *p-Tolylimi*
tetrazolon, $C_{15}H_{15}N_5$, Smp. 207°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in A. und

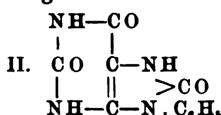
J. v. Braun. Darstellung einiger phenylierter Guanidin
phenylcyanamid[1]). — Erwärmt man ein Gemisch von salzs
phenylamin und Diphenylcyanamid auf 170 bis 180°, gießt
gelöste Masse in W., filtriert und setzt zum Filtrat NaOH-
scheidet sich *Tetraphenylguanidin*, $HN : C[N . (C_6H_5)_2]_2$, Smp.
identisch mit der von Weith[2]) aus Chlorcyan und Dipheny
haltenen Verb. — Aus Diphenylcyanamid und Anilinchlorhydr
analog *β-Triphenylguanidin*, $HN . C[N(C_6H_5)_2] . NH . C_6H_5$,
aus A.; identisch mit der von Weith und Schröder[3]) aus
und salzsaurem Diphenylamin erhaltenen Verb. — Läßt man
cyanamid bei höherer Temperatur auf NH_4Cl einwirken,
man statt des erwarteten as-Diphenylguanidins einen gelbe
Smp. 52°, dem nach Analyse des Platinats die Zus. $C_{26}H_{23}N_5$
Vielleicht liegt ein *Tetraphenylbiguanidid*, $(C_6H_5)_2N . C(NH)N$
$N(C_6H_5)_2$, vor.

Emil Fischer. Über aromatische Derivate der Harnsä
Die Alkylierung der Harnsäure in wäss. alkalischer Lsg. ist a
tische und halbaromatische Halogenalkyle beschränkt. Zur

[1]) Ber. 33, 2724—2725. — [2]) Ber. 7, 843; vgl. JB. f. 1874,
[3]) Ber. 8, 294; vgl. JB. f. 1875, S. 724. — [4]) Ber. 33, 1701—1709;
Ber. 1900, S. 122—130.

rivate der Harnsäure wurde ein der Synthese der Harnsäure doharnsäure nachgebildetes Verfahren eingeschlagen: Zu einer gekühlten n-KOH-Lsg. von Uramil fügt man allmählich unter teln Phenylcyanat. Das sich ausscheidende phenylpseudoharn- wird in heißem W. gelöst und aus dem warmen Filtrat die *henylpseudoharnsäure* (I) mit Säure ausgefällt; Nadeln aus W.; bei 120° getrocknet, $^1/_2$ Mol. H_2O; verkohlt bei höherer Tempe- l. in A. und Ä.; red. ammoniakalische Ag-Lsg.; gibt nach der n mit Bichromat die Murexidrk. CO_2 fällt aus der Lsg. der ze die wl. sauren Salze aus. Beim Kochen mit 20%iger HCl h *9-Phenylharnsäure* (II); verkohlt über 320°; l. in 120 Tln. V., wl. in A., leichter l. in heißem Eisessig.



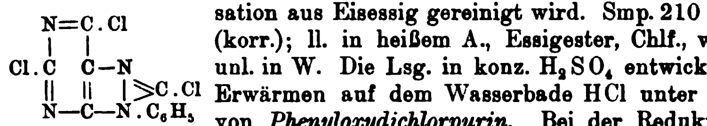


l. KOH-Lsg. fällt CO_2 das wl. *saure K-Salz*, $C_{11}H_7N_4O_3K$; red. kalische Ag-Lsg. und wird von $KMnO_4$ leicht oxydiert. Bei der n mit HNO_3, oder besser mit Chlor, entsteht *Alloxan* neben chlorten Phenylharnstoff. Beim Kochen mit HCl (D. 1,19) bildet lin und Glycocoll (als Glycocoll-Kupfer abgeschieden). Bei digem Erhitzen von 3 g trockener Phenylharnsäure mit 30 g uf 140° entsteht *9-Phenyloxydichlorpurin*, $C_6H_5.C_5H.N_4OCl_2$; ° (323° korr.) aus Eisessig, wl. in W. und A., und ein in Alkali l., Phenyldichlorpurin (?). Das Phenyldichlorpurin löst sich in H_2SO_4 unverändert; beim Lösen in HNO_3 wird wahrscheinlich ylgruppe nitriert; beim Lösen in HJ (D. 1,96) bildet sich ein s, alkalilösliches Prod. Die Alkalisalze sind ll. in warmem W., berschüssigem Alkali. — Beim Schütteln der 9-Phenylharnsäure scher Lsg. mit CH_3J resultiert als Endprod. der Rk. *1,3,7-Tri- -phenylharnsäure*, $C_{14}H_{14}N_4O_3$; Smp. 258 bis 259° (265 bis 266° estilliert fast ohne Zers.; l. in A., Chlf., Eisessig, wl. in W. und Ä.; beim Kochen mit Alkali. — In einer Anmerkung teilt Vf. mit, midophenol in alkalischer Lsg., mit Phenylcyanat behandelt, ldung von *p-Oxy-s-diphenylharnstoff*, $OH.C_6H_4.NH.CO.NH$ Smp. 216°, ll. in Eisessig und A., wl. in Bzl., Ä., W., und einer $H_5.NH.CO.O.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$, Smp. 240° (korr.) (aus reagiert. Letztere Verb. ist in Alkali unl., geht aber bei Kochen zum Teil in Lsg. und verwandelt sich dabei in p-Oxy- harnstoff. *Stlm.*

il Fischer und W. v. Loeben. Über das 9-Phenylpurin [1]). — Verfahren, welches von der 9-Methylharnsäure zum Methyl- führt, läßt sich auch auf die *9-Phenylharnsäure* anwenden. rhitzen mit $POCl_3$ auf 140° wird dieselbe in das *Phenyloxydi- in* verwandelt. 10 g desselben werden mit 100 g $POCl_3$ und l_5 auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird von ausgeschie- Cl_5 und unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und das ach dem Abdestillieren des $POCl_3$ mit W. versetzt. Der in W.

Ber. 33, 2278—2281. — [2]) Daselbst, S. 1707; vgl. vorstehendes Ref.

unl. Rückstand enthält *Phenyltrichlorpurin* (s. nebenstehende
das durch Lösen in NaOH-Lauge, Fällen mit Säuren und



sation aus Eisessig gereinigt wird. Smp. 210
(korr.); ll. in heißem A., Essigester, Chlf., v
unl. in W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 entwick
Erwärmen auf dem Wasserbade HCl unter
von *Phenyloxydichlorpurin*. Bei der Reduk
9-Phenyltrichlorpurins mit Zinkstaub in 50%iger alkoh. Ls
sich *9-Phenylmonochlorpurin*, $C_{11}H_7N_4Cl$, Smp. 162 bis 163°
ll. in A. und Ä., wl. in P.Ä. und Bzl.; geht beim Schütteln
(D. 1,96) in *9-Phenyljodpurin*, $C_{11}H_7N_4J$, Smp. 165 bis 166°,
l. wie die Chlorverb., über; als Nebenprod. entsteht ein Perjo
durch SO_2 in das Phenyljodpurin verwandelt wird. Wird 1
gepulvertes Phenyljodpurin mit 5 Tln. Zinkstaub und 1500
gekocht, darauf filtriert und das Filtrat nach dem Eindampfen
ausgelaugt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chlf. das *9-*
purin, $C_{11}H_8N_4$, als kristallinische Masse, die durch Sublima
0,5 mm Druck in Nadeln vom Smp. 162 bis 163° (korr.) erhalt
ll. in A., l. in verd. Säuren. Das *Hydrochlorat* und *Nitrat* schei
aus nicht zu verd. Lsgg. ab. *Chloroplatinat*, gelbe Nädelchen
W.; Aurat, gelbe Kristalle, wl. in W.

Emil Fischer. Berichtigung[1]). — Vf. teilt mit, daß der
als neu beschriebene *p-Oxydiphenylharnstoff*[2]) bereits auf andere
von Auwers, Traun und Welde[3]) dargestellt ist.

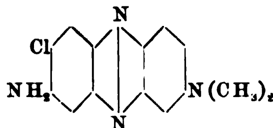
Amine mit 2 und mehr At. Stickstoff.

P. Cohn und A. Fischer. Über Chlor-m-phenylendiamin[4])
Entwickler ist von der Aktiengesellschaft für Anilinfabr
Berlin unter dem Namen *Nerogen D* ein Prod. versuchsweise
Handel gebracht, welches angeblich symmetrisches *Chlor-m-p*
diamin vom Smp. 103°[5]) sein sollte, in Wirklichkeit aber *4-C*
phenylendiamin[6]) war. Den Vffn. ist es nicht gelungen, nach Ang
Firma das symmetrische Chlorphenylendiamin darzustellen. *4-*
phenylendiamin, $C_6H_3Cl(NH_2)_2$, entsteht durch vorsichtige Re
von 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol mittels $SnCl_2$ in HCl-Lsg. Farb
der Luft rot werdende rhombische Platten oder Nadeln aus Chlf., S
(Beilstein und Kurbatow 86°). *Chlorhydrat*, $C_6H_3Cl(NH_2)_2HC$
feine Nädelchen, zers. sich bei 205°. *Platindoppelsalz*, $[C_6H_3C$
$.HCl]_2PtCl_4$, glänzende, gelbe Kristalle. *Sulfat*, $C_6H_3Cl(NH_2)_2$
farblose oder schwach rote Nadeln aus heißem W., zers. sich
155°. *Oxalat*, $C_6H_3Cl(NH_2)_2.C_2H_2O_4$, seideglänzende Nadeln
zers. sich gegen 185°. *Tartrat*, $C_6H_3Cl(NH_2)_2.C_4H_6O_6$, farblo
allmählich rötende Nadeln aus A. *Monoacetyl-4-chlor-m-phenyle*
$C_6H_3Cl(NH_2)NH.CO.CH_3$, durch Acetylierung nach Hinsberg

---

[1]) Ber. 33, 2790. — [2]) Daselbst, S. 1701; vgl. vorstehendes Re
[3]) Ber. 32, 3308; vgl. JB. f. 1899, S. 1642. — [4]) Wien. Akad. Ber. 1
153—165. — [5]) Chemikerzeit. 23, 1085. — [6]) Beilstein und Kur
Ann. Chem. 197, 76.

anhydrid und NaOH erhalten. Farblose Nadeln aus heißem 170°. *Dibenzoyl-4-chlor-m-phenylendiamin*, $C_6H_3Cl(NH.CO$ lurch Benzoylierung nach Schotten-Baumann erhalten. ladeln aus Bzl., Smp. 178°. *as-m-Xylolazo-4-chlor-m-phenylen-* $H_3(CH_3)_2N:N.C_6H_2Cl(NH_2)_2$, durch Kombination von diazo--m-Xylidin mit Chlorphenylendiamin in einer mit Natrium-etzten HCl-Lsg. erhalten. Rotgelbe Nadeln aus A., Smp. 150°. *o-4-chlor-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(CH_3)N:N.C_6H_2Cl(NH_2)_2$, Blättchen aus A., Smp. 172°. *Benzolazo-4-chlor-m-phenylen-* $H_5N:N.C_6H_2Cl(NH_2)_2$, orangerote ıus A., Smp. 151°. Mit Nitrosoverbb. romatischer Amine bildet 4-Chlor-ndiamin Chinonimidfarbstoffe, z. B. rch Nitrosodimethylanilin *Dimethyl-orphenazin* (nebenstehende Formel)



n Salze. *1,2,4-Trichlorbenzol*, $C_6H_3Cl_3$, wurde über die Diazo--Chlor-m-phenylendiamin durch Behandeln mit Cu_2Cl_2 erhalten. elbes Öl, Smp. 16 bis 18°, Sdp. 207 bis 208°. Beim Nitrieren -*Nitro-2,4,5-trichlorbenzol.* *Bsch.*

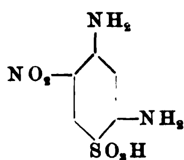
. Morgan. Beitrag zur Chemie aromatischer Metadiamine [1]). eine Übersicht über die Methoden, die bisher zur Herstellung rter m-Phenylendiamine angewandt worden sind. Neu dar-rden: *1-Brom-2,4-phenylendiamin*, $C_6H_7N_2Br$, aus 1-Brom-benzol durch Reduktion mittels Eisenfeile und wenig HCl. 'rismen aus Bzl., Smp. 111 bis 112°. *Dibenzoyl-1-brom-2,4-amin*, $C_{20}H_{15}N_2Br$, aus dem Bromphenylendiamin nach -Baumann. Farblose Nadeln aus Bzl. oder Chlf., Smp. 178,5°. *-brom-2,4-phenylendiamin*, $C_{10}H_{11}N_2Br$, aus dem Brom-amin mittels Essigsäureanhydrid in Eisessiglsg. bei gewöhn-peratur. Nadeln aus Bzl. oder Chlf., Smp. 197 bis 198°. — ibt mit Diazobenzolchlorid *Bromchrysoidinchlorhydrat* in Form zgrünen Nadeln und mit Diazobenzolsulfosäure *Bromchrysoidin-* deren K-Salz in gelbbraunen Blättchen kristallisiert. Durch ıg in Ggw. von Cu_2Br_2 wird 1,2,4-Tribrombenzol vom Smp. et. Analog dem 1-Brom-2,4-phenylendiamin entsteht das *,4-phenylendiamin*, welches schon bekannt war. Letzteres Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann *Dibenzoyl-1-chlor-endiamin*, $C_{20}H_{15}N_2Cl$, Nadeln aus Bzl. oder Chlf., Smp. 178°. benzolchlorid entsteht aus diesem das *Chlorchrysoidinchlor-* ge, schwarzgrüne Nadeln. Die *Base* $C_6H_5N{=}N.C_6H_2Cl(NH_2)_2$ t aus Bzl. in orangefarbigen Blättchen vom Smp. 149°. *Di-lor-2,4-phenylendiamin* entsteht aus der Base in Eisessiglsg. gsäureanhydrid. Kristalle aus W., Smp. 242 bis 243°. Leitet ıe Lsg. des Diacetylprod. in 2 bis 3 Tln. Eisessig Chlor ein, ein Niederschlag von *Diacetyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin.* us Bzl., Smp. über 260°. Beim Kochen mit NaOH werden ruppen abgespalten, und es entsteht *1,5-Dichlor-2,4-phenylen-* $H_2Cl_2(NH_2)_2$. Farblose Nadeln aus verd. A. oder Prismen

m. Soc. J. 77, 1202—1210.

aus Bzl., Smp. 136 bis 137°. Durch Diazotierung in Ggw. vo entsteht *1,2,4,5-Tetrachlorbenzol* vom Smp. 137 bis 138°. L auf Diacetyl-m-phenylendiamin (10 g) in 400 ccm W. 40 g KH eine 4,5 g Cl entsprechende ClONa-Lsg. einwirken, so er *m-Phenylendiacetyldichloramin*, $C_6H_4(NCl.COCH_3)_2$, Prisn Oktaëder aus Bzl. + P.Ä., Smp. 150 bis 151°. Zers. sich u plosion. Liefert beim Kochen mit Eisessig *Diacetyl-1,5-dic phenylendiamin*, welches mit dem oben beschriebenen identisch *benzoyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}N_2Cl_2$, Nadeln oder Chlf., Smp. 187°. Dasselbe entsteht auch aus Dibenzoyl diamin mit ClONa-Lsg. Behandelt man Diacetyl-1-brom-2,4- diamin in Eisessig mit 1 Mol. Br und hydrolysiert das Prod., man *1,5-Dibrom-2,4-phenylendiamin*, das über die Diazork. m *1,2,4,5-Tetrabrombenzol* liefert. Dieses ist aller Wahrscheinlich identisch mit dem durch direkte Bromierung von m-Pheny entstehenden. Aus Diacetyl-2,4-toluylendiamin in Eisessiglsg bei Einw. von 1 Mol. Cl *Diacetyl-5-chlor-2,4-toluylendiamin*. vom Smp. 239 bis 240°. Durch Abspaltung der Acetylgrup *5-Chlor-2,4-toluylendiamin*, $C_7H_9N_2Cl$, erhalten. Farblose Blät W. oder Bzl., Smp. 120 bis 121°. Über die Diazoverb. durc wird *2,4,5-Trichlortoluol* gebildet.

Ernst Täuber und Franz Walder. Direkte Nitrosier aromatischen Amins[1]). — Gelegentlich einer Untersuchung Bismarckbraun wurde die Beobachtung gemacht, daß sich m- diamin durch salpetrige Säure direkt nitrosieren läßt unter Bi bisher unbekannten *Mononitroso-m-phenylendiamins*: 434 g m- diamin (technisch) wurden in 2,5 l W. mit 444 g 33%iger H und 3 kg Eis zugefügt. In die auf 0° abgekühlte Lsg. wurd Rühren auf einmal 156 g $NaNO_2$ in 600 ccm W. hinzugefügt, 5 Min. gerührt. Nach einigen Sekunden wurde das Reaktion auf 500° erwärmt, das entstandene Bismarckbraun mit 800 g gesalzen und bei 30° abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 3 l schichtet und mit 800 g Na_2CO_3 versetzt, wobei sich Nitroso-m- diamin, $C_6H_7N_3O$, in Kristallen abscheidet. Smp. 210° (aus W.), geht bei der Reduktion in *1,2,4-Triamidobenzol* über, spaltet wärmen mit NaOH-Lauge NH_3 ab unter Bildung einer Verb Eigenschaften und Zus. eines *Nitrosoamidophenols* besitzt; lie die Liebermannsche Nitrosaminrk., reagiert beim Erhitzen i mit β-Naphtol unter Bildung eines Farbstoffs ähnlich wie da dimethylanilin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsha Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mit m-phenylendiaminsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 1 — Durch Kombination von Dehydrothioder Benzolreihe (besonders Primulin und Dehydr dinsulfosäure) mit *Nitro-m-phenylendiamin* erhält man Farbstoffe von schöner, leuchte Nuance, großer Löslichkeit und guter Wasc



[1]) Ber. 33, 2116—2118. — [2]) Patentbl. 21, 1133.

hlorechtheit. Die verwendete *Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure* ahrscheinlich vorstehende Konstitution. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines nsationsproduktes aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und ochlorbenzol. [D. R.-P. Nr. 110987][1]). — Durch Kondensation *midodimethylanilinthiosulfosäure* mit Dinitrochlorbenzol in einem eten Lösungsmittel bei Ggw. von alkalisch wirkenden Salzen eran ein in bronzeglänzenden Nädelchen kristallisierendes, in kaltem nig, in heißem W. ll. Prod. Auf Zusatz von Mineralsäure fällt ie Säure als ein hellgelbes, kristallinisches, selbst in heißem W. l. Pulver. Durch Reduktion des neuen Kondensationsprod. (z. B. n und NH_4Cl) und darauffolgende Oxydation erhält man einen basischen Farbstoff. *Oett.*

. Häussermann. Zur Kenntnis der tertiären aromatischen [2]). — Vf. vervollständigt die in Gemeinschaft mit E. Bauer[3]) hten Angaben über das *Tetraphenyl-o-phenylendiamin*, das aus ylaminkalium und o-Dichlorbenzol nach den früher gemachten en hergestellt wurde. Nur wurde der nach dem Abdestillieren enzins erhaltene Rückstand nicht in A., sondern in Aceton aufmen. Versetzt man die Lsg. des Diamins in Eisessig mit $NaNO_2$, det sich unter Stickoxydentw. die *Nitroverb.* des *Tetraphenyl-o-endiamins*, $C_{30}H_{23}N_3O_2$, Nadeln aus Eisessig, Smp. 186 bis 187°. -Dichlorbenzol und Diphenylaminkalium entsteht das gleiche Prod. is der o-Verb. In welchem Sinne die Atome bei dieser Rk. vern werden, bleibt vorläufig noch unentschieden. Wie früher er- bilden sich aus p-Dichlorbenzol ein α- und *β-Tetraphenylphenylen-*; die Tatsache, daß die Nitroverbb. des o- und β-Diamins annähernd Smpp. besitzen, ließ deren Identität vermuten. Eine nähere Unterg erwies jedoch die Diamine als voneinander verschieden. *Stlm.*

ichard Meyer. Über Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse ge- Säureamide[4]). — Während die Diamine sich gegen Äthyloxalat ieden verhalten, indem nur die o-Diamine unter Ringbildung de liefern, gehen anscheinend die o-, m- und p-Diamine mit gleicher igkeit in Harnstoffe über. Vf. fand jedoch durch gemeinsam mit n Lutzau angestellte Versuche seine Vermutung bestätigt, daß gförmigen Carbamide der m- und p-Reihe weniger beständig sind der o-Reihe. Die höheren Homologen des Oxalesters, wie der - und Bernsteinsäureester, reagieren leicht mit den o-, m- und p-Di-n. So gibt *p-Phenylendiamin* mit *Malonester*, analog wie mit *Oxal-* den *p-Phenylendimalonaminsäureester*, $C_6H_4(NHCOCH_2COOC_2H_5)_2$, *ernsteinsäureester* dagegen glatt ein *p-Phenylensuccinimid*, C_6H_4 $COCH_2$, $-NHCOCH_2$). Unter gewissen Bedingungen liefert auch alonester anscheinend geringe Mengen des *Malonamids*, C_6H_4 -CO-, -NH-CO-)CH_2. Den Grund für das verschiedene Verhalten ei Ester sieht Vf. in der größeren Länge der Bernsteinsäurekette, die Ringschließung in der p-Reihe mit geringerer Spannung als

Patentbl. 21, 792. — [2]) Ber. 33, 939—941. — [3]) Ber. 32, 1912; vgl. 1899, S. 1610. — [4]) Verh. der Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, 88; Ref. Chem. Centr. 71, II, 562—563.

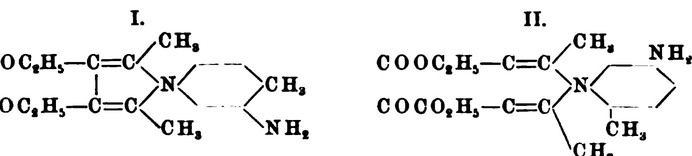
bei der Malon- und Oxalsäure ermöglicht. Nach den Untersuch Hjelt[1]) wäre allerdings zu erwarten gewesen, daß Oxalsäure a sten die mit der Ringschließung verbundene Spannung überwi

E. Bandrowski. Über die Einwirkung von Bromnit auf p-Phenylendiamin[2]). — Von den drei Bromnitrobenzolen die o- und p-Verb. mit p-Phenylendiamin in Rk. Auch diese nur träge unter Bildung von Nitrophenyl-p-phenylendiamin. Dinitrodiphenyl-p-phenylendiamin nicht erhalten werden k p-Phenylendiamin, p-Bromnitrobenzol und Natriumacetat w mol. Verhältnis 2:1:1 verrieben und zu je 20 g mit 10 ccm A 8 bis 10 Stdn. auf 160 bis 170° erhitzt. Das Reaktionsgem nach Vertreibung des A. mit Ä. extrahiert. Der Ä. liefert Kr zur Reinigung mit heißem W. gewaschen und in sd., stark gelöst werden. Aus der Lsg. scheidet sich beim Erkalten c hydrat des *p-Nitro-p-amidodiphenylamins*, $NH_2.C_6H_4.NH.C$ aus. Gelbe Kristalle, die im W. und an der Luft HCl verliere NH_3 wird aus ihnen die freie Base in roten, metallglänzenden den Kristallen vom Smp. 211 bis 212° abgeschieden. Durch E anhydrid entsteht das *Acetyl-p-nitro-p-amidodiphenylamin*, $.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Gelbe Kristalle aus A., Smp. 220°. wärmen der Base mit je 1 Mol. Jodäthyl und KOH in a entsteht *p-Nitro-p-äthylamidodiphenylamin*, $NO_2.C_6H_4.NH.$ $.C_2H_5$. Dunkelrote Kristalle vom Smp. 146 bis 149°. Mit Be liefert die Base *Benzyliden-p-nitro-p-amidodiphenylamin*, $NO_2.$ $.C_6H_4.N{=}CH.C_6H_5$. Goldgelbe Nadeln aus A., Smp. 219°. Bei der Base mit Sn entsteht *Di-p-diamidodiphenylamin*, $NH_2.$ $.C_6H_4.NH_2$. Als Nebenprod. der Einw. von p-Bromnitro p-Phenylendiamin wird *Di-p-dibromazobenzol*, $Br.C_6H_4.N{=}N$ gebildet, blätterige Kristalle aus A., Smp. 205°, sowie andere n untersuchte Prodd. Aus o-Bromnitrobenzol und p-Phenylend steht bei analoger Behandlung *o-Nitro-p-amidodiphenylamin*, $.NH.C_6H_4.NH_2$. Fast schwarze, metallglänzende Spieße vom bis 106°. Bildet mit Säuren orangegelbe, gut kristallisiere Mit Essigsäureanhydrid entsteht *Acetyl-o-nitro-p-amidodip* $NO_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Dunkelrote Blättchen au 135 bis 136°. Benzaldehyd liefert *Benzyliden-o-nitro-p-amid amin*, $NO_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.N{=}CH.C_6H_5$. Dunkelrote Krist 98 bis 99°. Bei der Reduktion entsteht *op-Diamidodiphenylam* jedoch nicht isoliert werden konnte.

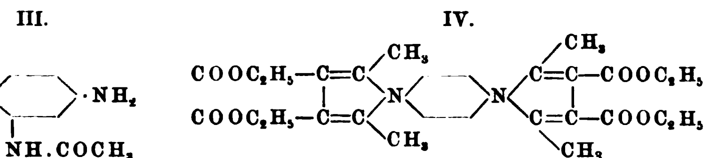
Carl Bülow. Über die Basizitätsdifferenz der beide gruppen substituierter Diamine. I. m-Toluylendiamin[3]). — die Basizität der beiden Amidogruppen nicht substituierter D gleiche ist, bedurfte die Feststellung, ob und welche Amidog stituierter Diamine stärker basisch ist, einer näheren Unt Geeignet dazu erwies sich Diacetbernsteinsäureester, C_2H_5 $.(COCH_3).CH.(COCH_3).CO_2C_2H_5$, der, falls im m-Toluylen

[1]) Ber. 31, 1847; JB. f. 1898, S. 992. — [2]) Bull. de l'Acad. d de Cracovie 1900, S. 186—193; Ref. Chem. Centr. 71, II, 852. — 2364—2370.

NH$_2$-Gruppen gleichwertig sind, ein Gemisch der beiden Pyrrol-
te der Formel I und II liefern mußte.



em Kondensationsprod. wurde durch Acetylierung ein einheitliches derivat, Smp. 120 bis 121°, erhalten, das identisch war mit der die durch Kondensation des Monacetyl-m-Toluylendiamins der l III mit Diacetbernsteinsäureester erhalten wird. Hierdurch ist en, daß die zum Methyl p-ständige NH$_2$-Gruppe am stärksten h ist.



imenteller Teil. p-Phenylendiamin (1 Mol.) kondensiert sich mit bernsteinsäureester (1 Mol.) in sd. Eisessiglsg. zu *p-Phenylen-dis-Dimethylpyrol-3,4-dicarbonsäure]* (IV), weiße Schuppen aus A., 172 bis 173°, ll. in A., Aceton, Bzl., l. in Ä., CS$_2$, wl. in P.Ä. Aus bernsteinsäureester und o-Acetyl-m-toluylendiamin, (CH$_3$:NH.CO NH$_2$ = 1:2:4), wurde so *1-[4-Methyl-3-acetylamidophenyl]-imethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{21}H_{26}O_5N_2$, erhalten, Smp. is 121°, ll. in Aceton, Eisessig, Chlf., wl. in Ä. und P.Ä. Die nsation des p-Acetyl-m-toluylendiamins, (CH$_3$:NH$_2$:NH.CO.CH$_3$ 2:4), führte zu dem der Formel II entsprechenden *1-[2-Methyl-ylamidophenyl]-2,3-dimethylpyrroldicarbonsäureester*, $C_{21}H_{26}O_5N_2$, 160°, l. wie die isomere Verb. *Stlm.*

'arbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. ren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Monacet-$\alpha_1\,\alpha_2$-ylendiamins. [D. R.-P. Nr. 109609] [1]). — Man erhält die *Mono-erb. der $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3 (β_4)-sulfosäure* in glatter Weise Einw. der theoretischen oder nahezu theoretischen Menge von äureanhydrid auf die sulfosauren Salze in wäss. Lsg. Die Eigen-en der so hergestellten Verb. stimmen mit den in den Patenten 354 [2]) und Nr. 74177 [3]) für sie angegebenen überein. Die Säure r Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

Valther Löb. Über die elektrolytische Darstellung des Benzidins [4]). i der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin bei Ggw. von entsteht immer neben Benzidinsalz Diphenylinsalz. Es wurde 't, ob die Ausbeute an Benzidinsalz sich erhöhen ließ, wenn das zobenzol in kleineren Mengen, wie es bei der elektrolytischen tion aus Nitrobenzol entsteht, der Einw. der Säure dargeboten

---

Patentbl. **21**, 568. — [2]) Daselbst **14**, 243. — [3]) Daselbst **15**, 419; vgl. 1894, S. 1330. — [4]) Ber. **33**, 2329—2333.

wird. Wegen der zahlreichen Nebenrkk. bei der elektrolytischen I des Nitrobenzols in saurer Lsg. erwies es sich vorteilhaft, das Ni zunächst in alkalischer Lsg. zu Azo- oder Azoxybenzol zu diese in saurer Lsg. in Hydrazobenzol und Benzidin überzufüh Reduktion des *Azobenzols* zu *Benzidin* geschah in einer Lsg Azobenzol in 150 ccm A. + 20 g H_2SO_4 bei 20 bis 30° unter Ver einer Quecksilberkathode mit einer Stromdichte von 3 bis 5 100 qcm mit etwa 2,5 bis 3 Amp.-Stunden. Die Ausbeute an betrug 80 Proz. der Theorie. Zur Reduktion des Nitrobenzols *benzol* wird eine Lsg. von 10,8 g Nitrobenzol in 100 ccm A. + 2 oder Na-Acetat bei 3 bis 5 Amp. mit 9 Amp.-Stdn. elektrolys Anodenfl. dient Na_2SO_4-Lsg. Sobald die Azophase erreicht ist 20 ccm H_2SO_4 in 50 ccm A. zugesetzt und, wie oben, weiter zu red. Ausbeute 76 bis 80 Proz. — In wäss. alkalischer Suspen Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und weiter zu Phenylhydroxyla deren Zusammentritt zu *Azoxybenzol* erfolgt, bevor aus dem hydroxylamin Anilin entstehen kann. Zur Ausführung der E werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm 2- bis 4%iger wäss. All Alkalisalzlsg. suspendiert und unter Rühren bei 5 bis 7 Amp. mi Stdn. red. (Ausbeute 90 Proz. der Theorie). Analog wurde aus toluol *o-Azoxytoluol*, Smp. 59 bis 60°, erhalten. Aus Azoxybenzo unter den für das Azobenzol geschilderten Bedingungen *Be* einer Ausbeute von 80 bis 82 Proz. der Theorie erhalten.

Walther Löb. Über die elektrolytische Darstellung von B — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine ausführlichere Bes des vom Vf. schon an anderer Stelle[2]) beschriebenen Verfah elektrolytischen Darst. von *Benzidin* nebst Abbildung des vor nutzten App. Nach Vf. kann bei der gewählten Methode der I Benzidins in saurer Lsg. die Umlagerungsgeschwindigkeit d mediär auftretenden Hydrazobenzols in ein bestimmtes Verhä Reaktionsgeschwindigkeit gebracht werden, so daß Hydrazoben nach seiner Entstehung zu Benzidin umgelagert und die Di umlagerung zurückgedrängt wird. Bei der sauren Reduktion l nicht vom Nitrobenzol ausgehen, sondern man muß Azo- ode benzol, die leicht in Alkali- oder Alkalisalzlsg. mit vorzüglicher sich bereiten lassen, als Ausgangsmaterial wählen. Diese ge bei der Reduktion in saurer Lsg. mit 80 Proz. Ausbeute Benzi Elektroden benutzte Vf. solche aus Hg. Um die Stromausbeu höhen, empfiehlt sich die Anwendung einer Rührvorrichtung.

Paul Cohn. Über o,o-Dichlorbenzidin[3]). — *o,o-Dichlor* $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$, wird am besten durch Einw. von NaClO auf Diace in schwefelsaurer Lsg. und Verseifen der Diacetverb. mit HCl da hellbraune Nadeln, Smp. 132 bis 133° (aus A.). Dieselbe Dichlor base wird durch Reduktion von o-Nitrochlorbenzol mit Zn und Lauge zur Hydrazoverb. und Umlagerung derselben mit HCl wodurch sie als Di-o-derivat charakterisiert ist. *Chlorhydrat*, C_{12} . 2 HCl, ll. in A., wl. in W., unl. in Bzl. *Platinat*, gelber Nied

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 320—328, 333—338. — [2]) Ber. 33, vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 33, 3551.

ı W. *Sulfat*, hellbraune Kristalle, wl. in heißem W. *Dibenzoyldi-enzidin*, $C_{26}H_{18}Cl_2O_2N_2$, Nadeln aus Xylol, Smp. 265°. Durch lung von o,o-Dichlorbenzidin mit Naphtionsäure entsteht ein roter *rofarbstoff*, der Wolle in blaustichig roten Tönen anfärbt; wird von äure nicht verändert. *Stlm.*

Iartin Freund und Rob. Niederhofheim in Frankfurt a. M. ıren zur Darstellung von p-Diamidostilben. [D. R.-P. Nr. 115287][1]). Dinitrostilben wird glatt und in guter Ausbeute zu *p-Diamido-* red. bei Verwendung von Na_2S oder K_2S in wäss. Lsg. als tionsmittel. *Oett.*

'arbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ıren zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten. [D. R.-P.)7718][2]). — *o-* oder *p-Amidobenzylanilin*, ihre Homologen und tutionsprodd. werden mit Salzen von Homologen des Anilins, mit sekundärer oder tertiärer Basen oder von m-Diaminen, deren lung zur Amidogruppe frei ist, erhitzt. Die so erhaltenen *Di-methanderivate* sind in W. so gut wie unl., l. in allen gewöhnlichen schen Lösungsmitteln außer Ligroin. Sie wurden zum Teil kristalli- zum Teil als Öle oder amorphe Körper erhalten. *Oett.*

'arbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ıren zur Darstellung von Alkylderivaten des p-Amidobenzylanilins iner Homologen. [D. R.-P. Nr. 108064][3]). — Die Anhydroform-dverbb. primärer aromatischer Amine reagieren bei Ggw. von salz-ı Amin nicht nur mit primären Aminen, sondern auch mit deren erivaten unter Bildung *alkylierter Amidobenzylaniline*: $CH_3 . C_6H_4N$ $+ C_6H_5NR_2 = CH_3 . C_6H_4NH . CH_2 . C_6H_4NR_2$. Die erhaltenen dienen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen nach dem ren des Patents Nr. 107718[4]). *Oett.*

arbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ren zur Darstellung von in der CH_2-Gruppe substituierten Amido-alphylaminen und Homologen. [D. R.-P. Nr. 106497][5]). — Man in der CH_2-Gruppe substituierte Amidobenzylalphylamine und oge durch Behandlung der Anhydroverbb. aromatischer Aldehyde rimärer Basen mit aromatischen, in der p-Stellung freien Aminen ;w. von Salzen dieser Amine in der Kälte. Angewendet wurden dehyd und die drei Nitrobenzaldehyde und Anilin oder o-Toluidin.

$H_5CH{=}N . C_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 . CH(NHC_6H_5)(C_6H_4NH_2)$.

haltenen Basen sind in der Wärme dickflüssige Öle, welche beim en schnell zähflüssig werden. Nur die aus p-Nitrobenzaldehyd nilin und o-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin erhaltenen Prodd. ristallharte Körper von schwefelgelber Farbe und dem Smp. 148 53°. *Oett.*

aul Cohn und Armin Fischer. Über die Darstellung von Di-methanderivaten aus p- und o-Aminobenzylanilin, sowie deren ogen[6]). — Es wurden die im D. R.-P. Nr. 107718 beschriebenen ren näher untersucht, nach denen sich durch Einw. der Anhydro-

Patentbl. 21, 1561. — [2]) Daselbst, S. 218. — [3]) Daselbst, S. 271. — lbst, S. 218; vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 21, 5. — [6]) Ber. 36—2592.

formaldehydverbb. primärer Amine auf freie Amine oder der hydrate als Zwischenprodd. Aminobenzylbasen gewinnen lassen, weiter durch Behandlung mit den Chlorhydraten verschieden mit freier p-Stellung in Diphenylmethanbasen übergeführt werde *Diaminophenyltolylmethan*, $NH_2^4 . C_6H_4 . CH_2^1 . C_6H_3 . CH_3^3 . NH$ dargestellt durch Erwärmen von 75 g *p-Aminobenzylanilin* o-Toluidin, 150 g HCl (D. 1,19) und 1400 g W.; gelb gefärbte drusen aus A., Smp. 127 bis 128°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., u die wäss. Lsg. des Chlorhydrats färbt sich mit $FeCl_3$ himb *Triaminophenyltolylmethan*, $NH_2^4 . C_6H_4 . CH_2^1 . C_6H_2 . CH_3^3 .$ gelbe Kristalle, Smp. 139 bis 140°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. *p-Amino-m-xylyl-p-toluidin*, $CH_3^4 . C_6H_4 . NH^1 . CH_2^1 . C_6H_3 . CH$ weiße Kristalle aus A., Smp. 93 bis 94°. — *Triaminoditol* $NH_2^4 . CH_3^3 . C_6H_3 . CH_2^1 . C_6H_2 . CH_3^3 . (NH_2)_2^{4,6}$, gelbe Nadel Smp. 163°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. — *p-Dimethylamino toluidin*, $(CH_3)_2N^4 . C_6H_4 . CH_2^1 . NH^1 . C_6H_4 . CH_3^4$, wird dargest Eintragen eines Gemisches von 170 g Dimethylanilin und 96 g s p-Toluidin in 40 g Anhydroformaldehyd-p-toluidin und Abdestil überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf; Kristalle aus 105 bis 106°. *Chlorhydrat* bildet, aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefä Nadeln. — *as-Dimethyldiaminodiphenylmethan*, $(CH_3)_2N^4 . C_6$ $. C_6H_4 . NH_2^4$, weiße Kristalle aus A., Smp. 90 bis 91°, ll. in Bzl. *as-Dimethyldiaminophenyltolylmethan*, $(CH_3)_2N^4 . C_6H_4 . C$ $. CH_3^3 . NH_2^4$, grauweiße Nadeln aus A., Smp. 92 bis 93°, ll. i Chlf. — *as-Dimethyltriaminophenyltolylmethan*, $(CH_3)_2N^4 . C_6$ $. C_6H_2 . CH_3^3 . (NH_2)_2^{2,4}$, gelbliche Kristalle aus A., Smp. 112 ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *p-Diäthylaminobenzyl-p-toluidin*, (C_2H_5) $CH_2^1 . NH^1 . C_6H_4 . CH_3^4$, Prismen, Smp. 59 bis 60°, ll. in A., Bzl. — *o-Amino-m-xylyl-p-toluidin*, $CH_3^3 . NH_2^6 . C_6H_3 . CH_2^1 . N$ $. CH_3^4$, weiße Blättchen aus A., Smp. 87°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., *hydrat* färbt sich mit $FeCl_3$ weinrot. *Triaminoditolylmethan*, N $. C_6H_3 . CH_2^1 . C_6H_2 . CH_3^3 . (NH_2)_2^{4,6}$, gelbe Kristalle, Smp. 154° Bzl., Chlf., wl. in Ä.

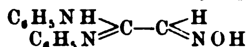
W. S. Mills. Über Diphenyl- und Dialphyläthylendiam Nitroderivate, Nitrate und Mercurichloride [1]). — Wird Diphen diamin in Eisessig gelöst und mit konz. HNO_3 versetzt, Nitrierung statt unter Bildung von *Tetranitrodiphenyläthylendia* $[NH . C_6H_3(NO_2)_2]_2$. Aus Nitrobenzol kristallisiert, schm. dies bis 308° und ist identisch mit dem von Jedlicka [2]) aus 2,4-Br benzol und Äthylendiamin dargestellten Prod. vom Smp. 302 Daneben bildet sich noch ein zweites *isomeres Tetranitrodiphen diamin* vom Smp. 85°, welches durch W. aus der Mutterl geschieden werden kann und beim Kochen mit Aceton sich in *Isomeres* umwandelt. Di-o-tolyläthyldiamin gibt beim Nitrieren *nitrodi-o-tolyläthylendiamin*, $C_2H_4[NHC_6H_2(NO_2)_2CH_3]_2$, vom bis 79°. Beim Erhitzen mit Essigester erhält man ein gelb vom Smp. 170 bis 180°, welches wahrscheinlich ein *isomeres T*

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1020—1024. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 20 f. 1893, S. 1100.

tolyläthylendiamin darstellt. Di-m-tolyläthylendiamin gibt beim ren *Tetranitro-m-tolyläthylendiamin* vom Smp. 57°. Durch partielle rung von Di-p-tolyläthylendiamin entsteht *Dinitrodi-p-tolyläthylen-*, $C_2H_4(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$, in feinen, orangeroten Kristallen vom 195 bis 196°, welches mit dem aus Äthylenbromid und m-Nitro-idin erhaltenen identisch ist. *Diphenyläthylendiaminnitrat*, C_2H_4 $_6H_5)_2.2HNO_3$, Nadeln vom Smp. 164,5°. *Di-o-tolyläthylendiamin-*, $C_2H_4(NHC_6H_4CH_3)_2.2HNO_3$, Nadeln, Smp. 152°. *Di-p-tolyl-ndiaminnitrat*, Nadeln, Smp. 166,5°. *Di-m-tolyläthylendiaminnitrat*, n, Smp. 153°. Zur Darst. der *Mercurichloride* vereinigt man äqui-Iengen der Basen in alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$. *Diphenyläthylendi-ercurichlorid*, $C_2H_4(NHC_6H_5)_2HgCl_2$, rhombische Platten, Smp. *Di-o-tolyläthylendiaminmercurichlorid*, rhombische Platten, Smp. *Di-p-tolyläthylendiaminmercurichlorid*, federartige, farblose Kristalle, 133°. *Di-m-tolyläthylendiaminmercurichlorid*, nadelige Rosetten, 79 bis 80°. *Bsch.*

. Merz und H. Strasser. Über die Einwirkung von Tetramethyl-lobenzophenon auf α-Dinaphtylbenzidin[1]). — *Tetramethyldiamido-henon* geht bei Einw. von *α-Dinaphtylbenzidin* nicht etwa unter tt von H aus je einem Naphtylkomplex in ein fuchsinartiges Prod. sondern es entsteht auch bei Verwendung eines Überschusses der ase nur die *Verb.* $C_{44}H_{43}N_4Cl = C_{10}H_7.NH.C_{12}H_8.NHCl:C_{10}H_6$ $H_4.N(CH_3)_2]_2$, indem nur ein Naphtylkomplex in Rk. tritt. Die des Prod. geschieht in geschmolzenem Naphtalin durch $POCl_3$ 0 bis 115°. Die Schmelze wird mit Bzl. + Toluol ausgekocht, mit HCl aufgenommen und mit W. gefällt, bis im Filtrat durch NH_3 unangegriffenes Keton mehr abgeschieden wird. Kupferfarbige, glänzende Masse. *Bsch.*

oh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von rosoäthenyldiphenylamidin. [D. R.-P. Nr. 113848][2]). — Durch von Chloral oder Chloralhydrat auf Anilin erhält man Trichlor-lendiphenamin. Nimmt man jedoch die Rk. bei Ggw. von salz-n Hydroxylamin vor, so bildet sich Trichloraldoxim, welches mit Anilin in der Weise reagiert, daß alle drei Cl der Methylgruppe ten, hingegen die Aldehydgruppe nicht in Rk. tritt. Als schließ-Endprod. erhält man *Isonitrosoäthenyldiphenylamidin*:



$$\begin{matrix}C_6H_5NH \\ C_6H_5N\end{matrix}\!\!>\!C-C\!<\!\!\begin{matrix}H \\ NOH\end{matrix}$$

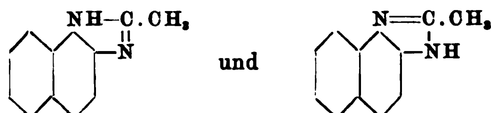
Prod. gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 unter Abspaltung H_3 ein Isatinderivat, welches seinerseits glatt in Isatin oder Indigo wandelt werden kann. *Oett.*

. Merz und H. Strasser. Diamidiertes Dixenylamin[3]). — Beim en von Benzidin und Benzidinchlorhydrat auf 280 bis 300° wird Abspaltung von NH_3 *Diamidodixenylamin*, $C_{24}H_{21}N_3 = NH(C_{12}H_8$ $_2$, gebildet: $C_{12}H_8(NH_2)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2.2HCl = NH_3 + C_{24}H_{21}N_3$ l. Bei der Rk. ist Luft durch Überleiten von Leuchtgas auszu-ßen. Bei andauerndem Erhitzen geht die Rk. weiter und es ent-

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 107—109. — [2]) Patentbl. 21, 1318. — [3]) J. pr. [2] 61, 103—107.

stehen unter NH_3-Abspaltung kompliziertere Prodd. Das über Benzidin wird aus der Schmelze durch heißes W. und wenig ausgelaugt. Den Rückstand destilliert man bei 3 mm Druck. 370 bis 390° übergehende Destillat erschöpft man mit Ä., nochmals und kristallisiert aus Bzl. Feine weiße Blättchen. geschlossenen Schmelzröhrchen 220 bis 221°. Die Salze sind *Diamidodixenylaminchlorhydrat*, $C_{24}H_{21}N_3 . 2HCl$, wird aus d Bzl.-Lsg. der Base durch verd. HCl gefällt.

R. Meldola und L. Eynon. Amidoamidine der Naph (Dritte Mitteilung über Anhydrobasen [1]). — Bei Untersuchun die Azoderivate des Äthenyltriamidonaphtalins wurde gefunden Äthenyltriaminonaphtalin von Markfeldt [2]) und das von M Streatfield [3]) nicht dieselben, sondern isomere Phenylazoderiva Es hat sich ergeben, daß auch die zugrunde liegenden Basen Markfeldt annimmt, gleich, sondern isomer sind. Beide leiten demselben *Dinitroacetnaphtalid* ab; die Isomerie kann also n die verschiedene Wirkung des Reduktionsmittels (Sn und Fe) v worden sein. Vff. geben den beiden Verbb. die folgenden Kon formeln:



Äthenyltriaminonaphtalin (Markfeldt), schwach gefärbte Nad 84 bis 85°, enthält $2H_2O$. Das wasserfreie Prod. sintert bei schm. bei 135°. Ammoniakalische Ag-Lsg. erzeugt einen Nie Es ist basischer als das Isomere. *Monochlorhydrat*, $C_{12}H_{11}N_3$. kleine Nadeln aus W., Smp. 282°. *Dichlorhydrat*, $C_{12}H_{11}N_3 . 2$ gelbliche Nadeln, geht bei 150 bis 160° unter Abspaltung vo 1 Mol. HCl in das Monochlorhydrat über. Die isomere Base bildet Chlorhydrate, $C_{12}H_{11}N_3 . 2HCl + 1/2 + 1 1/2$ und + 2 *Sulfat*, $C_{12}H_{11}N_3 . H_2SO_4 . 2H_2O$, Nadeln aus W., verliert beim H_2O, während das isomere Salz bei 220° noch $1/2$ Mol. zurückhä $C_{12}H_{11}N_3 . HNO_3 . 1/2 H_2O$, Nadeln aus W. *Pikrat*, $C_{12}H_{11}N_3$. rundliche, gelbe Nadeln, Smp. 228 bis 236°. Das isomere S kein einheitliches Pikrat. Das Acetylderivat von Markfeldt nicht l. in W. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{15}ON_3HCl . H_2O$, silberglänzend *Pikrat*, $C_{14}H_{15}ON_3 . C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., Smp. 2 Zers. Das *Acetylderivat* der isomeren *Base* $C_{14}H_{13}ON_3 . H_2$ nicht rein erhalten werden. Weiße Blättchen, Smp. etwa 281 *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{13}ON_3 . HCl . H_2O$, weiße Nadeln, verliert bei W. *Benzoylderivat* (M., Markfeldt), Nadeln aus A., Smp 280° unter Zers. *n-Methylacetylderivat* (M.), $C_{15}H_{15}ON_3 . H_2O$ Ag-Salz der Acetylverb. durch Erwärmen mit Jodmethyl im Rosetten aus verd. A., Smp. 256° unter Zers. *Phenylazoverb*


$=N . C_{10}H_4(NH_2)<^{NH}_{N}>C . CH_3 = C_{18}H_{15}N_5 . H_2O$ (M.), aus

[1]) Chem. Soc. J. **77**, 1159—1174. — [2]) Ber. **31**, 1174; JB. f. 18 — [3]) Chem. Soc. J. **51**, 691; JB. f. 1887, S. 939.

)iazobenzolchlorid in Ggw. von Natriumacetat. Rote Nadeln aus np. 220 bis 221°. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich das *Acetyl-t*, $C_6H_5.N:N.C_{10}H_4(NH.C_2H_3O)<^{NH}_{N}>C.CH_3.C_2H_6O$, läng- orangefarbige Tafeln aus A. Bei 150° entweicht der Kristall-ol. Smp. 253 bis 254°. Mit Zn + Essigsäure in alkoh. Lsg. ht eine *Hydrazoverb.* vom Smp. 245 bis 250°. Die *Phenylazoverb.* omeren Base ist schon früher beschrieben. Kristalle aus Amyl-ol oder Anilin + Toluol mit 1 Mol. H_2O. Dunkelviolette, bronze-nde Nadeln aus Anilin, Smp. 257 bis 260° unter Zers. *Chlorhydrat*, $_3N_5.HCl.H_2O$. *Acetylderivat*, $C_{20}H_{17}ON_5.C_2H_6O$, braune Schuppen Der Kristallalkohol ist ohne Zers. der Verb. nicht auszutreiben. *Bsch.*

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg. Einwirkung von rstoffsuperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe [1]). — Die Vff. in einer früheren Mitteilung [2]) gezeigt, daß H_2O_2 in Ggw. von alzen auf *Furfurol* einwirkt, und zwar zunächst unter Bildung Ionoxyfurfurol und kleiner Anteile der entsprechenden Säure; im en Verlaufe der Oxydation treten dann Ameisensäure und Essig- unter gänzlicher Zerstörung des Ausgangsprod. auf. Bei der en Ausdehnung der Versuche wurde gefunden, daß die Wirksam-es Hyperoxyds an die Ggw. von Eisensalzen gebunden ist [3]). Leitet *lcetylen* in verd. H_2O_2-Lsg., welche kleine Mengen $FeSO_4$ enthält, det sich vorwiegend *Essigsäure* neben wenig *Acetaldehyd und lkohol.* Aus *Benzol* und H_2O_2 ist von Hoppe-Seyler [4]), Leeds [5]) encki [6]) bisher nur *Phenol* erhalten worden. Als die Vff. 10 g mit der nach dem Verhältnis $2H_2O_2:C_6H_6$ berechneten und)0 ccm verd. H_2O_2-Lsg. schüttelten, trat nach Zusatz von 1,5 g $+ 7H_2O$ bei 45° lebhafte Rk. ein. Es wurden isoliert: 1,5 g , 3,5 g *Brenzkatechin*, etwas *Hydrochinon*, sowie eine *amorphe nz.* Zurückgewonnen wurden 2,3 g Bzl. Die amorphe Substanz anscheinend eine Hydroxylverb. mit 12 At. C dar, nimmt leicht Br auf und liefert bei der Kalischmelze bei 200° *Brenzkatechin* uptprod. Die ausgiebige Bildung von o-Dioxybenzol bei Einw. $_2O_2$ auf Bzl. ist auf eine weitere Hydroxylierung von Phenol zu-führen und ein Beweis dafür, daß das H_2O_2 bei der Oxydation sweise solche C-Atome angreift, welche neben den höchstoxydierten nen des Mol. stehen. *Bsch.*

. Candussio. Über ein neues Reagens auf Phenolverbindungen [7]). Reagens auf ein- und mehrwertige Phenole wird eine mit 10 Proz. NH_3 versetzte Lsg. von *Kaliumferricyanid* empfohlen. Eine e enthält die bei Prüfung von 18 Phenolen mit dieser Lsg. er-

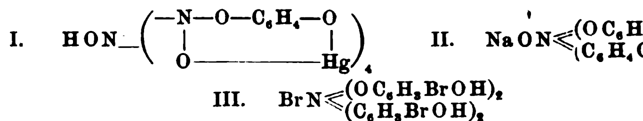
---

Ber. 33, 2015—2018. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 747; vgl. JB. f. 1899, . — [3]) Vgl. Fenton, Chem. Soc. J. 65, 899; 67, 48; 69, 546; vgl. JB. , S. 1023; f. 1895, S. 1238; f. 1896, S. 163. — [4]) Ber. 12, 1552. — [5]) Ber. . — [6]) Daselbst, S. 1144; vgl. JB. f. 1879, S. 189; f. 1881, S. 335. — nikerzeit. 24, 299—301; Pharm. Post 33, 317—321.

haltenen Ergebnisse. Das neue Reagens gibt z. B. mit C
und *käuflichem Guajacol* einen braunen, mit *β*-Naphtol ein
roten, mit *Thymol* und *Morphin* einen weiß-gelblichen, mi
schem Guajacol einen fleischfarbenen, mit *Eugenol* einen
Niederschlag. *Thymol* gibt mit $FeCl_3$ einen in A. l., mit Ka
cyanid einen in A. unl. Niederschlag, *Eugenol* verhält sich u
Die Kaliumferricyanidlsg. kann bei alkalischen oder schwach s
ohne vorherige Neutralisation angewandt werden. Reduzieren
wirken auf die Rkk. des Kaliumferricyanids mit den Ph
störend ein.

Alfred C. Chapman. Eine neue Farbenreaktion zur U
dung zwischen gewissen isomeren Allyl- und Propenylphen
Zur Ausführung dieser Rk. löst man 1 ccm des zu prüfende
in 5 ccm Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Z
einen Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu. Die hierbei eintretenden F
sind für Eugenol, Isoeugenol, Safrol, Isosafrol, Estragol un
beschrieben.

Wilhelm Vaubel. Zur Kenntnis der Millonschen Real
Alle p-substituierten Verbb. geben die Millonsche Rk. Auch
das Vorhandensein eines Substituenten in o-Stellung das Auf
Rk. noch nicht, o-substituierte Phenole geben sie jedoch ni
In m-Stellung einmal substituierte Körper geben die Rk. no
substituierte Verbb. aber nicht mehr. Das Millonsche Reage
neben etwas HNO_3 hauptsächlich Mercuronitrat und Stickoxyd.
nitrat allein vermag nur verschiedenartige Hg-Verbb. zu erzeug
oxyd unter gleichzeitiger Einw. von Luftsauerstoff erzeugt bei A
von Phenolen, Phenolsulfosäuren usw. stark gefärbte zersetzlich
verbb. Die echten Millon-Körper lösen sich im Gegensat
anderen „Nitrosoverbb." in NaOH meist unter Beibehaltung
Farbe, die Nitrosokörper geben mit NaOH eine gelbe Färb
der Einw. von Millonschem Reagens auf Phenol bildet sich di



diese wird beim Erhitzen mit NaOH in eine in NaOH mit
Farbe *l. Verb.* (II), die durch Säuren ausgefällt werden kann, üb
Die Verb. II geht durch Einw. von Br in die *Verb.* (III) übe
den Naphtolen liefert nur das *β*-Naphtol ein dem aus Phen
lichen ähnliches Prod. Alle übrigen untersuchten Naphtolderiv
dagegen Nitrosoverbb.

W. Vaubel. Über die bei der Jodierung der Phenole ent
Körper [3]). — Die früheren Arbeiten [4]) über die Einw. von J a
werden zusammengestellt und im Anschluß hieran Untersuchu

---

[1]) Analyst 25, 313—314. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1
— [3]) Chemikerzeit. 24, 1059—1060, 1077—1078. — [4]) Ann. Chem. 12
221; Ber. 11, 557; JB. f. 1878, S. 590; Ber. 22, 2318; JB. f. 188
Ber. 23, 2753; JB. f. 1890, S. 2495; Ber. 23, 2761; JB. f. 1890, S.

rhalten des Phenols in Bicarbonatlsg. gegen J-KJ mitgeteilt. Es n so ganz andere Resultate erhalten, als bei den Versuchen von merer und Benzinger, welche Sodalsg., und denen von Mesr und Vortmann, welche Alkalilsg. anwandten. Beim Ein- von J-KJ-Lsg. in eine Lsg. von *Phenol* in konz. Bicarbonatlsg. Erwärmen auf 25° scheidet sich ein grauweißer Körper aus, der iterem J-Zusatz in einen roten Körper übergeht und durch Beung mit alkoh. KOH in einen weißen Körper umgewandelt wird. ote, in W. unl. Körper mit 64,7 Proz. J entspricht der Formel $_{0}J_4O_3$, einer Verb., in der drei Phenolreste in geeigneter Weise gen sind. Jeder der drei Phenolreste ist einmal mit J substituiert, nem derselben ist auch der H des OH besetzt. Mit Zn-Staub in ch-alkoh. Lsg. red., geht die *Verb.* $C_{12}H_{10}J_4O_3$ in die *Verb.* $C_{18}H_{18}O_3$, lblich-braunes Pulver vom Smp. 74 bis 76°, über, aus der sich Einw. von Bromid-Bromat-Lsg. ein *Monobromderivat*, $C_{18}H_{17}BrO_3$, 86 bis 88°, erhalten läßt. — Die erhaltenen Resultate werden be- um die auch von anderen Forschern beobachtete Umwandlung oten Jodkörper in weiße, sowie die Bildung eines Diphenolprod. n Versuchen von Kaemmerer und Benzinger zu erklären. — dem Phenol wurden noch eine Reihe anderer Phenolderivate *ylsäure, m-Kresol, o-Kresoldibromid, o- und p-Nitrophenol, Tyrosin)* triumbicarbonatlsg. mit J behandelt, wobei ebenfalls eine Zuenlagerung verschiedener Phenolreste stattfindet. Die neu darlten Körper sind, zusammen mit den von anderer Seite erhaltenach J-Gehalt und Darstellungsweise geordnet, in einer Tabelle igt. *Se.*

. Fosse. Über die Acetale der Phenole [1]). — Beim Erhitzen Moll. Phenol mit 2 Moll. KOH in wäss. Lsg., 1 Mol. Äthylidend und A. im Rohr auf 120°, nachherigem Behandeln mit KOH . und Verdampfen der äth. Lsg. entsteht das *as-Äthylidendioxyyl*, $CH_3.CH(OC_6H_5)_2$, ölige Fl. von aromatischem Geruch, Sd.$_{27}$ is 176°, unl. in W. und Alkalien, l. in A., Bzl. und Ä. Bei der fung mit verd. H_2SO_4 entsteht Aldehyd und Phenol. Analog sich das *Äthylidenacetal des α-Naphtols*, $CH_3.CH(OC_{10}H_7)_2$, schöne se Nadeln, Smp. 117°, unl. in W. und Alkalien, l. in A. und Ä. *Se.*

eorgesco. Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe [2]). — nylsulfonchlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, wirkt auf Phenole in schwach alkali- Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von aromatischen fligsäureäthern ein. *Phenylsulfonsäure-o-kresoläther*, $CH_3.C_6H_4O$ C_6H_5, Smp. 39 bis 40°; *Phenylsulfonsäure-o-xylenoläther*, Smp. 80°; *Phenylsulfonsäure-p-xylenoläther*, Smp. 51 bis 52°; *Phenylsäurecarvacroläther*, Öl nicht destillierbar, Zers.; *Phenylsulfonsäurecoläther*, Smp. 51 bis 52°; *Phenylsulfonsäurekreosoläther*, $C_6H_5SO_2$ $H_3(OCH_3)(CH_3)$, dunkelgelbes Öl; *Phenylsulfonsäureeugenoläther*, lbes Öl; *Phenylsulfonsäurevanillinäther*, Smp. 68 bis 69°; *Phenylsäuresalicylsäuremethyläther*, $C_6H_5SO_2.O.C_6H_4COOCH_3$, Smp.

) Compt. rend. **130**, 725—727; Bull. soc. chim. [3] **23**, 512—517. — etinul Societatii de Scinte **8**, 668—681; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 543—544.

41 bis 42°; *Phenolphtaleïndiphenylsulfonsäureäther*, ($C_6H_5SO_2$
. C—C_6H_4 . CO . O, Smp. 112 bis 113°; *Phenylsulfonsäuresaloläthe*
—OC_6H_4 . COOC_6H_5, Smp. 80 bis 82°; *Phenylsulfonsäuresalic*
äther, $C_6H_5SO_2$—OC_6H_4 . COH, Smp. 55°. Die nicht ölförmi
Äther scheiden sich aus A. in schönen Kristallen aus. Sehr
Verbb., nicht zers. durch K_2CO_3, zers. durch kochendes alk
Unl. in W. und Alkalien, l. in organischen Lösungsmitteln. — I
sulfonchlorid und die Nitrophenole. Mononitrophenol reagiert m
sulfonchlorid leicht, die Dinitrophenole schwieriger; Trinitroph
Trinitroresorcin gar nicht. *Phenylsulfonsäure-o-nitrophenoläth*
Kristalle aus A., Smp. 75°; *Phenylsulfonsäure-m-nitrophenoläthe*
bis 73°; *Phenylsulfonsäure-p-nitrophenoläther*, Smp. 79 bis 85
sulfonsäuredinitrophenoläther, Smp. 118°. *Phenylsulfonsäuredi*
cinäther, $(NO_2)_2$. $C_6H_2(OSO_2C_6H_5)_2$, Smp. 146°; *Phenylsulfons*
naphtoläther, große, gelbe Kristalle, Smp. 117°. — III. *Phe*
chlorid und die Phenolsäuren. Phenylsulfonsäuresalicylsäureäthe
—OC_6H_4—COOH, Smp. 128 bis 130°; *Gallussäuretriphenylsu*
äther, COOH—$C_6H_2(OSO_2C_6H_5)_3$, Kristalle aus Essigsäure,
bis 208°. — IV. *Phenylsulfonchlorid und Amidophenole.* p-Am
liefert zwei Prodd.: $C_6H_5SO_2O$. C_6H_4 . NH . SO_2 . C_6H_5 (Smp
152°) und $C_6H_5SO_2$. NH . C_6H_4 . OH (Smp. 125 bis 126°), Diam
zwei Körper, Smp. 191° (in Alkalien unl.), Smp. 142 bis 147°
lien l.); β-Amidonaphtol liefert den Körper $NH_2C_{10}H_6OSO_2C$
118 bis 119°.

E. Barral. Über ein allgemeines Verfahren zur Herst
gemischten Kohlensäureäther der Phenole und der Alkohole
einige dieser Äther [1]). — Bei der Darst. dieser Ä., besonder
Anwendung polysubstituierter Phenole, kommen verschiedene
in Betracht, deren Ergebnisse folgende sind: I. *Einw. von Ch*
säureäthylester auf Phenolalkali gibt verschiedene, meist ger
beuten. — II. *Einw. von neutralen Phenolkohlensäureäthern au*
bei Ggw. schwacher Basen gibt keine Resultate. — III. *Einw. v*
Alkoholaten auf neutrale Phenolkohlensäureäther gibt ebenf
Resultate. — IV. *Phenolchlorcarbonate liefern mit Alkoholen*
wendung polysubstituierter Derivate wenig oder keine Au
V. *Phenolchlorcarbonate mit Alkali-Alkoholaten* geben keine Au
VI. *Alkali-Alkoholate geben mit Phenol* geringe Ausbeute, wen
mischte Äther fest ist, ziemlich gute, wenn er flüssig ist. —
lich gute Ausbeute erhält man bei der *Einw. von Kohlenoxyc*
Phenolalkali in alkoh. Lsg. — VIII. Die besten Resultate liefert
von $COCl_2$ auf 1 Mol. Phenol in alkoh. Lsg. unter Zusatz von 1
Bei den letzten drei Methoden läßt man eine Lsg. von $COCl_2$
zu dem Gemische von Phenol, A. und KOH tropfen, wobei d
ratur 80° nicht übersteigen darf. Es wurden folgende
Kohlensäureäther des Pentachlorphenols mit Alkoholen d
Pentachlorphenolmethylcarbonat, CO(OC_6Cl_5)(OCH_3), farblos
Smp. 137°; *Pentachlorphenoläthylcarbonat*, CO(OC_6Cl_5)(OC_2

[1]) Compt. rend. 131, 679—681; Bull. soc. chim. [3] 23, 814—818

e Prismen, Smp. 66°; *Pentachlorphenolpropylcarbonat*, $CO(OC_6Cl_5)$ $_7$), kleine, glimmerartige, leicht perlmutterglänzende Kristalle, 8°; *Pentachlorphenolisopropylcarbonat*, kleine, blumenkohlartig anete Kristalle, Smp. 58°; *Pentachlorphenolbutylcarbonat*, $CO(OC_6Cl_5)$ $_9$), sehr dicke farblose Prismen, Smp. 59°; *Pentachlorphenoliso-rbonat*, $CO(OC_6Cl_5)(OC_4H_9)$, sehr dicke, abgeplattete, farblose n, Smp. 58°; *Pentachlorphenolisoamylcarbonat*, $CO(OC_6Cl_5)(OC_5H_{11})$, blumenkohlartig angeordnete Nadeln, Smp. 54°; *Pentachlorphenol-arbonat*, $CO(OC_6Cl_5)(OC_7H_{15})$, ölig, in der Wärme zers.; *Penta-enoloctylcarbonat*, $CO(OC_6Cl_5)(OC_8H_{17})$, ölig, in der Wärme zers.; *hlorphenolallylcarbonat*, $CO(OC_6Cl_5)(OC_3H_5)$, kleine, weiße, glimmer- perlmutterglänzende Kristalle, Smp. 57°; *Pentachlorphenolbenzyl-at*, $CO(OC_6Cl_5)(OC_7H_7)$, kleine, weiße, blumenkohlartig angeordnete , Smp. 116°. Wäss. Lsgg. von NaOH oder KOH wirken auf Verbb. in der Kälte nicht ein, beim Kochen findet eine sehr lang-Verseifung statt, rascher wirken die alkoh. Alkalilsgg. In W. ie gemischten Carbonate ganz unl., sehr ll. in A., Ä., Bzl. und n, etwas weniger l. in P.Ä. *Se.*

eonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Darg von Oxyphenoxacetsäuren. [D. R.-P. Nr. 108241][1]). — Durch von HCl auf alkoxylierte Phenoxacetsäuren bei gewöhnlicher Temr oder beim Erhitzen auf 100° entstehen *Oxyphenoxacetsäuren*, eine vortreffliche therapeutische Wirkung besitzen. *Oett.*

enry Solomon Welcome in London. Verfahren zur Darstellung uren Phenolester zweibasischer organischer Säuren. [D. R.-P. 1297][2]). — Man erhält die Natriumsalze saurer Alphylester, nan auf die Na-Verbb. aromatischer *Phenole* die Anhydride von onsäuren einwirken läßt. Die Rk. wird in einer neutralen, entdas Natriumphenolat oder das Anhydrid lösenden Fl. (Xylol, Toluol,) durchgeführt. $R{<}^{-CO}_{-CO}{>}O + XONa = R{<}^{-COOX}_{-COONa}$. In den n Fällen können die gebildeten Na-Salze leicht durch Auswaschen . von dem Lösungsmittel getrennt werden. Verd. H_2SO_4 fällt r wäss. Lsg. der Na-Salze die freien sauren Ester. Wenn das z zu leicht durch W. zers. wird, führt man die Rk. in Bzl. aus, t das Lösungsmittel ab und zers. das getrocknete Na-Salz durch . Dargestellt wurden: *Saure Phenolcamphersäure*, Smp. 100°; *Phenolbernsteinsäure*, Smp. 121 bis 122°; *saure Phenolphtalsäure*, *Thymolcamphersäure*, Smp. 90°; *saure Guajacolcamphersäure*, Smp. *saure Guajacolbernsteinsäure*, Smp. 75°; *saure Carvacrolcampher-* unkristallisierbarer Sirup; *β-Naphtolcamphersäure*, Smp. 120 bis *p-Bromphenolcamphersäure*, Smp. 111°; *o-p-Dibromphenolcampher-* Smp. 173°; *m-Nitrophenolcamphersäure*, Smp. 116 bis 150°. *Oett.*

. Fosse und J. Ettlinger. Einwirkung von Äthylidenchlorid nenole[3]). — *as-Äthyliden-o-dioxydikresol*, $CH_3{-}CH(OC_6H_4CH_3)_2$, at durch Einw. von Äthylidenchlorid auf o-Kresol. Farblose, ölige n $Sdp._{27}$ 180 bis 185°, $Sdp._{16}$ 173 bis 175°. Unl. in W. und Alkalien,

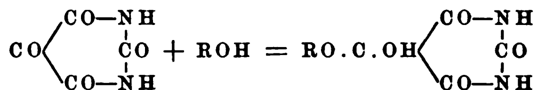
---

[1]) Patentbl. 21, 297. — [2]) Daselbst, S. 868. — [3]) Compt. rend. 130, 1195; Bull. soc. chim. [2] 23, 517—519.

l. in A., Ä. und Bzl. — *as-Äthyliden-p-dioxydikresol* bildet s… seinem Isomeren. Farblose, ölige Fl., $Sdp._{27}$ 200 bis 204°, glei… schaften wie die o-Verb. — Das *Acetal des Resorcins* konnte… selben Wege nicht erhalten werden.

M. van Breukeleveen. Über einige kristallisierte Ver… des Succinimids mit Phenolen [1]). — Läßt man eine heiße … gleicher Teile *Succinimid* und *Phenol* in W. erkalten, so e… eine kristallisierte Verb., $C_6H_6O + C_4H_5O_2N$, beider Körper … 58 bis 64°, die an der Luft schnell Phenol verliert, in W. u… ll., in CS_2 und P.Ä. unl. ist und durch Ä. zersetzt wird. A… Weise entsteht aus *p-Bromphenol* und *Succinimid* eine Verb., … $+ C_4H_5O_2N$, vom Smp. 74 bis 78°, aus *p-Kresol* und *Succi*… Verb., $C_7H_8O + C_4H_5O_2N$, vom Smp. 60 bis 70°, während … und *Guajacol* sich nicht mit Succinimid vereinigen.

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim… fahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Al… Phenolen. [D. R.-P. Nr. 107720] [2]). — Alloxan vereinigt sich… nolen bei Ggw. geeigneter Kondensationsmittel (HCl, H_2SO_4, Z…



Die wasserl., geschmacklosen *Alloxanphenole* sollen als Heilmitt… Darst. anderer technisch verwertbarer Prodd. Verwendung fin… einem weiteren Patent derselben unter demselben Titel … Nr. 113722] [3]) wird die Vereinigung des Alloxans und des Ph… Zusatz eines Kondensationsmittels bewirkt. Darstellen lasse… diese Weise die Kondensationsprodd. des Alloxans mit *Pyroga*… *Phloroglucin Oxyhydrochinon.*

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. … zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan … wertigen Phenolen. [D. R.-P. Nr. 114904] [4]). — Verwende… Verfahren des Patentes Nr. 107720 [5]) und 113722 [6]) einen … von Alloxan, so gelingt es leicht, mehrere Alloxanmoll. in d… kern überzuführen. Besonders leicht reagieren mehrwertig… wie *Orcin* und *Phloroglucin.* Der Zusatz von Kondensations… nicht notwendig. Die so dargestellten *Di-* und *Trialloxanp*… in ihren Eigenschaften den entsprechenden Monoalloxanphe… ähnlich, nur sind sie in W. noch leichter l. Sie sollen zur D… mazeutischer Prodd. Verwendung finden.

Siegfried Ruhemann und Fred Beddow. Konden… Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. II. Teil. Einwirkung… nolen auf Äthylphenylpropiolat und Äthylacetylendicarbo… Während bei der Einw. von Phenolnatrium auf Äthylphenylpr… Aryläther der Äthyl-β-zimtsäure entstehen, bilden sich mit Äth… dicarboxylat die Aryläther der Äthylhydroxyfumarsäure. Di…

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 32—35. — [2]) Patentbl. … [3]) Daselbst, S. 1349. — [4]) Daselbst, S. 1505. — [5]) Daselbst, S. 218… selbst, S. 1349. — [7]) Chem. Soc. J. 77, 1119—1125.

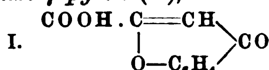
Erhitzen in Äther der Hydroxymaleïnsäure über, aus ersteren
beim Erhitzen Phenoxystyren und seine Homologen. Die Äther
ymaleïnsäure unterscheiden sich von denen der Hydroxyfumar-
ihre kristallinische Form, niedrigeren Smp., größere Löslich-
nd besonders durch ihre Farblosigkeit. Aus ihrer wäss. Lsg.
ch Bleiacetat die entsprechenden unl. Bleisalze gefällt. *Äthyl-*
cinnamat, $C_6H_5.C(O.C_6H_4CH_3):CH.COOC_2H_5$, entsteht beim
ines heißen Gemisches von Na und überschüssigem m-Kresol
henylpropiolat als Fl. vom Sdp. 217°. Bei der Verseifung
KOH bildet sich *β-m-Kresoxyzimtsäure*, $C_6H_5.C(O.C_6H_4CH_3)$
H, farblose Blättchen aus A., Smp. 126°, Zers., ll. in Ä., A.,
heißem W. Beim Erhitzen und nachheriger Dest. der Säure
m-Kresoxystyren, $C_6H_5.C(OC_6H_4CH_3):CH_2$, farbloses Öl,
bis 168°, D_{23}^{23} 1,0484. *Äthylphenoxyfumarat*, $COOC_2H_5$
$:CH.COOC_2H_5$, aus Phenolnatrium und Äthylacetylendicarb-
$_{14}$ 183 bis 184°, D_{26}^{26} 1,274. Beim Verseifen entsteht *Phen-*
ure, $COOH.C(OC_6H_5):CH.COOH$, gelbliche Platten, ll. in
Smp. 215°. Durch Einw. von konz. NH_3 auf Äthylphenoxy-
steht *Phenoxyfumaramid*, $CONH_2.C(OC_6H_5):CH.CONH_2$,
lose Prismen, Smp. 235°. Wird Phenoxyfumarsäure im
stilliert, so zers. sie sich teilweise und es entsteht das An-
Phenoxymaleïnsäure, das nach dem Auflösen in heißem
maleïnsäure, $COOH.C(OC_6H_5):CH.COOH$, bildet, farb-
, Smp. 168°. Äthylphenoxyfumarat entsteht auch bei Einw.
natrium auf Äthylchlorfumarat. *Äthyl-o-kresoxyfumarat*,
$C(OC_6H_4CH_3):CH.COOC_2H_5$, aus o-Kresolnatrium und
endicarboxylat, farbloses Öl, Sdp.$_{14}$ 184 bis 185°, D_{26}^{26} 1,1137.
seifung dieser Verb. entsteht *o-Kresoxyfumarsäure*, COOH
$H_3):CH.COOH$, gelbe Körnchen, Smp. 232° unter Gasentw.
resoxyfumarat, $COOC_2H_5.C(OC_6H_4CH_3):CH.COOC_2H_5$,
, D_{26}^{26} 1,1115. Hieraus durch Verseifen: *m-Kresoxyfumar-*
iche Nadeln, Smp. 240° unter Gasentw., gibt bei der Dest.
m-Kresoxymaleïnsäure, farblose Nadeln, Smp. 208° (unscharf).
kresoxyfumarat, $COOC_2H_5.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.COOC_2H_5$.
bis 192°; D_{26}^{26} 1,1132. *Se.*

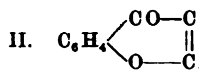
ried Ruhemann und **H. E. Stapleton**. Kondensation von
Phenolen der Acetylenreihe. III. Teil. Synthese von Benzo-
— Die folgenden Versuche bestätigen die schon früher [2])
nene Ansicht über die Bildung von Derivaten der β-Hydro-
oder der Hydroxyfumarsäure, je nachdem die Konden-
Äther mit Äthylphenylpropiolat oder Äthylacetylendicarb-
enommen wird. *Äthyl-β-o-methoxyphenoxycinnamat*, $C_6H_5.C$
$H_3):CH.COOC_2H_5$, aus *Guajacolnatrium* und Äthylphenyl-
rbloses, zähes Öl, Sdp.$_{15}$ 230 bis 231°, das beim Verseifen
KOH in *β-o-Methoxyphenoxyzimtsäure*, $C_6H_5.C(OC_6H_4$
$I.COOH$, übergeht. Farblose Prismen, bei 120° erweichend,

---

n. Soc. J. 77, 1179—1185. — [2]) Daselbst, S. 984, 1119—1125;
endes Referat.

Smp. 138° unter Gasentw. Beim Erhitzen und Destillieren entsteht *o-Methoxyphenoxystyren*, $C_6H_5.C(OC_6H_4.OCH_3):CH$ Öl, Sdp.$_{15}$ 183°, das nach einiger Zeit fest wird, Smp. 43 bis der Einw. von Thiophenol auf Äthylphenylpropiolat ents *β-thiophenylcinnamat*, $C_6H_5.C(SC_6H_5):CH.COOC_2H_5$, das schwach gelb gefärbten Flittern vom Smp. 95 bis 96° kristal Verb. liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *β-Thiophenylzimts* $.C(SC_6H_5):CH.COOH$, farblose Nadeln, Smp. 163° unte Beim Erhitzen der Säure entweicht CO_2 und es bildet sich *styren*, $C_6H_5.C(SC_6H_5):CH_2$, gelbes Öl, Sdp.$_{14}$ 174 bis 175°, Bei der Einw. von Thiophenol auf Äthylacetylendicarboxyl ein Öl, bei dessen Dest. sich zwei Körper bilden. Der größer Sdp.$_{12}$ 201 bis 202° ist *Äthylthiophenylfumarat*, $COOC_2H_5$ $:CH.COOC_2H_5$, $D._{21}^{21}$ 1,1618, das beim Kochen mit alkoh. K disulfid bildet. Die Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 220 bis 260° ist *Ä thiophenylsuccinat*, $COOC_2H_5.C(SC_6H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5$, l Ä., große Prismen vom Smp. 82 bis 83°. *Äthyl-as-diphen* $COOC_2H_5.C(OC_6H_5)_2CH_2.COOC_2H_5$, entsteht als Nebenpr Einw. von Phenolnatrium auf Äthylacetylendicarboxylat, gelbl Öl, Sdp.$_{15}$ 232 bis 233°. Wird *β*-Phenoxyzimtsäure mit k versetzt, so bildet sich *Acetophenon*, während aus Phenoxy und konz. H_2SO_4 *Benzo-γ-pyroncarbonsäure* (I) entsteht, farbl Smp. 250 bis 251° (Zers.). Beim Erhitzen der Säure im V steht *Benzo-γ-pyron* (II),





ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., wl. in P.Ä., aus dem es in flac vom Smp. 59° kristallisiert. Die Verb. ist in kalter kon unter Bildung einer gelblichen, blau fluorescierenden Lsg.

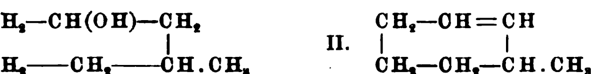
A. D. Hall. Über die Untersuchung des Kreosots[1]). — V 100 ccm *Kreosot*, die nach dem Ausgießen aus dem Meßcylinde Bzl. nachgespült werden, aus einem Ni-Gefäß, indem er so lan bis bei 325° nichts mehr übergeht. Zieht man von dem Vo gegangenen Destillats 5 ccm (Bzl.) ab, so ergibt sich dann Prozentgehalt des nicht flüchtigen Rückstandes. Das Destill man hierauf mit NaOH (1, 2), indem man in einem Wa erhitzt, läßt dann absetzen, liest das Vol. der Lauge ab, en nach dem Abtrennen durch Kochen Spuren von Kohlenwasse der Lauge, entnimmt nach dem Erkalten 10 ccm, säuert mit und schüttelt in einem Röhrchen einer Milchzentrifuge. An des Röhrchens liest man hierauf die Menge der Teersäuren a loger Weise werden durch Ausschütteln mit H_2SO_4 (1:5) heriges Alkalisieren die Teerbasen bestimmt. Als nicht flüch stand ergab sich 37,5 Proz., Teersäuren 9,3 Proz., Teerbase Versuche, welche eine nähere Prüfung der konservierenden Ei des Kreosots bezweckten, zeigten, daß Kreosot als solches un sein nichtflüchtiger Anteil konservierende Kraft besitzen;

[1]) Analyst 25, 148—153.

rvierende Wirkung bei den Teersäuren und Basen, reines
hne Wirkung. *Tr.*

ner und W. Kreissl. Zur Prüfung des Kreosots [1]). — Vf. hat
e Handelsprodd. von Kreosot, dessen hauptsächlichste und
Bestandteile Guajacol und Kreosol sind, auf D. und Metho-
ersucht und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu
nis, daß D., prozentische Ermittelung von Fraktionen be-
emperaturen und die Bestimmung der Methoxylzahl die zu-
n Kriterien zur Beurteilung von Kreosotsorten abgeben. Als
en bei der Prüfung gelten 1. D. Minimum 1,07; 2. Minimum
Fraktion 200 bis 220°; 3. Methoxylzahl Minimum 12 Proz.,
d einem Minimalgehalt von 48 Proz. an Guajacol. *Tr.*

arkownikow. Über einige sekundäre Heptanaphtenderi-
f. teilt folgende Eigenschaften des durch Reduktion des ganz
thylhexanons erhaltenen *β-Methylnaphtenols* (I) mit. $Sdp._{760}$
74° *ohne jede Anzeichen von Zers.*, $D._0^0$ 0,9286, $D._0^{20}$ 0,9158,
ke Fl., zu einer glasartigen Masse erstarrend, Smp. — 47°,
l. H_2O. Die Haloidester dieses Alkohols sind, entgegen der
lerer Forscher, keine einheitlichen Prodd., sondern Gemische
eren, deren Mengen von der Temperatur der Rk. abhängen.
Jodid, $C_7H_{13}J$, bei gewöhnlichem Druck unter starker Zers.
210° über. Besonders deutlich zeigte sich das am *Chlorid*.



nlichen Druck ging es bei 156 bis 159° über, wobei es sich
HCl und C_7H_{12} zers. Beim Bearbeiten mit alkoh. KOH ging
Teil des Chlorids in Naphtylen, Sdp. 103°, über, während
gt gebliebene Chlorid *ohne eine Spur von Zers.* bei 160 bis
ing. Auch das *Jodid* wird nicht ganz durch alkoh. KOH
er unzersetzte Teil siedet unter unbedeutender Zers. bei 200
Das auf diese Weise aus dem Chlorid und Jodid erhaltene
n-2 : 3, $Sdp._{768}$ 103°, besitzt wahrscheinlich die Struktur II.
ch, daß die beiden isomeren Halogenderivate Strukturisomere
sich durch Umlagerung nach folgendem Reaktionsschema
Isomere hätte verwandeln können: $-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)$
$Cl- = -CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH=CH- + HCl = -CH_2$
$-CH(CH_3)-CHCl-CH_2-$. Wahrscheinlicher ist es aber, daß
omere sind. Vf. will diese Frage noch weiter untersuchen,
icht der A. und das Keton schon Gemische zweier Isomeren
man nicht durch successive Abspaltungen und Anlagerungen
nwasserstoff zu sekundären und tertiären Derivaten kommen
der Anlagerung von HJ an das Naphtylen-2 : 3 entsteht ein
$_{0}$ 166 bis 167°, das also wahrscheinlich mit dem von Ze-
entisch ist. *Lw.*

---

[1]) chr. österr. Apoth.-Ver. 38, 653—657. — [2]) J. russ. phys.-chem.
—305. — [3]) Ber. 30, 1532; JB. f. 1897, S. 1724.

J. A. Emery und F. K. Cameron. Gefrierpunktskurve fü welches Salzsäure und Phenol enthält [1]). — Vff. kommen auf Gr Versuchsreihen zu folgendem Schlusse. Der Gefrierpunkt vo welches mit Phenol gesättigt ist, liegt bei — 1,179° C. Die Gefr kurve für Lsgg. von HCl in W. ist eine gerade Linie, desgl die Gefrierpunktskurve für wäss. Lsgg. von mit Phenol gesät eine gerade Linie. Beide Kurven laufen parallel, d. h. die Err des Gefrierpunktes von W. durch HCl und C_6H_5OH unter den gewählten Bedingungen ist eine additionelle Wirkung.

W. H. Krug und Frank K. Cameron. Über das Syste Phenol und Salzsäure [2]). — Vff. haben die Temperaturen gem denen festes *Phenol* sich aus seiner Schmelze in Berührung m HCl ausscheidet. Die Zugabe von HCl, welche in W. sehr l. is in Phenol, ändert die gegenseitige Mischbarkeit der beiden Kon und die Temperatur, bei welcher festes Phenol in dem verändert existiert, wird gehoben. Bancroft [3]) hatte gefunden, daß ternären System mit zwei flüssigen Phasen festes Phenol mit Phenol und W. im Gleichgewicht war bei + 0,8°, während d ratur auf etwa 25° stieg, als konz. HCl an Stelle von W. trat. mit zunehmenden Mengen HCl die Gefrierpunkte bestimm Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. Bei Überschuß von der Gefrierpunkt des Phenols 25,26°. Zu Gehaltsbestimmungen Lsgg. ist diese Methode nicht genau genug.

F. A. H. Schreinemakers. Über einige Gleichgewichte Wasser, Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure [4]). — Vf. den Einfluß von d-Weinsäure und Traubensäure auf die M temperatur von W. und *Phenol*. Wie aus den Versuchen, die veranschaulicht sind, hervorgeht, üben d-Weinsäure und säure auf die Schichtenbildung denselben Einfluß aus. E zeigt die Gleichgewichte des binären Systems W.-Phenol an die anderen aufgezeichneten Kurven die erhaltenen Gleichge tertiären System: W.-Phenol und d-Weinsäure oder Trauben geben. Zu den Versuchen wurden abgewogene Mengen der d im Rohr zusammengebracht und die Temperatur bestimmt, b zwei Schichten homogen wurden, also nur noch eine Lsg. übrig Einfluß, den Weinsäure auf die Schichtenbildung ausübt, ist viel geringer als derjenige, welchen NaCl auf die Schichtenbi Phenol und W. bewirkt.

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im Systen Phenol und Aceton [5]). — Die höchste Temperatur, welche man flüssigen Schichten im System Wasser—*Phenol* erreichen kan kritische Temperatur ± 68°. Nimmt man jedoch statt W. eine wäss. Acetonlsg., so erreicht man die Maximaltemperatur 76° eine 4,24%ige wäss. Acetonlsg. zur Maximaltemperatur 84° 7,94 Proz. Aceton ist die Maximaltemperatur 89,5°, bei 12,2 P bei 15,6 Proz. 91,5°, bei 24,6 Proz. 90°. Die höchste Temp

[1]) J. phys. Chemistry 4, 130—134. — [2]) Daselbst, S. 188—19 selbst 1, 420; vgl. JB. f. 1897, S. 145. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. — [5]) Daselbst, S. 78—98.

man noch Schichtenbildung erhalten kann, ist 92°. Dieser Punkt eine Lsg. an von ± 59 Proz. W., 12 Proz. Aceton und 29 Proz. ol. Nimmt man entweder W. oder eine wässerige Acetonlsg. von roz. Aceton, so ist für beide die höchste Temperatur, bei welcher Phenolzusatz noch Schichtenbildung auftritt, 68°. Für alle wäss. onlsgg. mit weniger als 52 Proz. Aceton liegt die höchste Tempe-, bei der nach Phenolzusatz noch Schichtenbildung eintritt, ober- 68°, während bei Lsgg. mit mehr als 52 Proz. Aceton bei Zusatz Phenol nur noch unterhalb 68° Schichten sich bilden. Bei 64,9 Proz. on liegt die Temperatur bei 32°. Den Schluß der Arbeit bildet eine e Zusammenfassung der verschiedenen experimentellen Arbeiten des über ternäre Systeme, bei denen zwei oder drei flüssige Schichten eten können. *Tr.*

Roland Scholl und Wilhelm Nörr. Einwirkung von Bromcyan Phenol[1]). — *Bromcyan* kann als schwaches Bromierungsmittel für ole dienen; es wirkt bei 130° auf Phenol in der Parastelle bro-end ein. Das erhaltene *p-Bromphenol*, C_6H_5OBr, scheidet sich aus –Ligroin in farblosen Kristallen ab, Smp. 63 bis 64°. *Se.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLII. Phenoxypro-säuren und Derivate[2]). — Vf. zeigte, daß bei der Einw. von Phenol-um auf α-Brompropionsäure-Äthylester der *α-Phenoxypropionsäure-ester* in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Derselbe gibt Erhitzen mit Phenolnatrium auf 225° eine additionelle Verb. $OCH(CH_3)C(OC_2H_5)(ONa)(OC_6H_5)$, welche erst bei 190° im um in ihre Komponenten zerfällt. Die schon von G. Pratesi[3]) er Nitrierung der Phenoxyessigsäure bestätigte Substitutionsregel, welcher der Eintritt einer Nitrogruppe bei denjenigen Benzol-nsäuren, deren Carboxyl nicht direkt mit dem Kern verbunden ist, ara- und in Orthostellung eintritt, was daraus hervorgeht, daß araverb. bei der Reduktion die zugehörige Amidosäure, die Ortho- aber ein Morpholinderivat liefert, wurde auch bei der α-Phenoxy-onsäure bestätigt gefunden. Dieselbe lieferte bei der Nitrierung rauchender HNO_3 von 44° Bé ein Gemisch von o- und p-Nitrophen-ropionsäure, wovon die letztere Säure entsprechend dem bekannten titutionsgesetz, in überwiegender Menge entstand, während sich -Säure nur in geringerer Menge bildete. Bei der Reduktion dieses egemisches wurde *α-Methylphen-β-morpholon* und *p-Amidophen-ropionsäure* erhalten. *α-Phenoxypropionsäureäthylester*, C_6H_5OCH $)COOC_2H_5$, $Sdp._{50}$ 160 bis 164°, $Sdp._6$ 120 bis 125°. *α-Phen-ropionsäure*, Smp. 115 bis 116°, $Sdp._{758}$ 265 bis 266°, destilliert rsetzt über. *α-Phenoxypropionylphenetidid*, $C_6H_5OCH(CH_3)CONH$ OC_2H_5, farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus absolutem mp. 119°. *o-Nitrophenoxypropionsäure*, Smp. 157 bis 159°. *p-Nitro-oxypropionsäure*, Smp. 141 bis 142°. *α-Methylphen-β-morpholon*, (–NH–CO, –O–CH–CH_3), farblose, glänzende Kristalle aus sd. W., 144 bis 145°. *p-Amidophenoxypropionsäure*, $NH_2C_6H_4OCH(CH_3)COOH$,

[1]) Ber. 33, 1555. — [2]) Daselbst, S. 924—931. — [3]) Gazz. chim. ital. 21, 1; 22, I, 242; JB. f. 1891, S. 1924 f.; f. 1892, S. 1879 f.

nadelförmige Kristalle, schwer l. in sd. W., fast unl. in ka Smp. 219°.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLIII. α-I buttersäure, -isobuttersäure und -isovaleriansäure und deren E Vf. berichtete über den quantitativen Verlauf der Umsetzung *Phenolnatrium* und α-Brombuttersäure-Äthylester, α-Bromi säure-Äthylester und α-Bromisovaleriansäure-Äthylester unter von α-Phenoxybuttersäure-Äthylester, α-Phenoxyisobuttersäu ester und α-Phenoxyisovaleriansäure-Äthylester. *α-Phenoxybut Äthylester*, $C_6H_5OCH(C_2H_5)COOC_2H_5$, $Sdp._{41}$ 175 bis 180°. *oxybuttersäure*, durch Verseifung des Esters mit wäss. KOH, achtseitige, gestreckte Tafeln aus Ligroin, Smp. 82 bis 83°, Sc Bei der Dest. an der Luft spaltet sie kein Phenol ab. *α-Ph buttersäure-Äthylester*, $C_{12}H_{16}O_3$, Sdp. 160 bis 165°. *α-Phenoxy säure*, durch Verseifung des Esters mit wäss. KOH, lange, pris teilweise kreuzartig verwachsene Säulen aus verd. A., Smp. 97,5 zers. sich bei der Dest. an der Luft in Phenol und Methac Dieser Zerfall der Säure bei der Dest. muß auf die sterisch-dy Wirkung der zweiten Methylgruppe in der Säure zurückgeführt Die bei der Nitrierung der α-Phenoxyisobuttersäure entstehend nitrophenoxyisobuttersäure liefert bei der Oxydation mit K alkalischer Lsg. o-Nitrophenol und bei der Reduktion mit Sr HCl Phendimethylmorpholon. Danach verhindert der Rest buttersäure die Ringschließung nicht und scheint den Eintritt d gruppe in die Orthostellung zu begünstigen, da weder p-Nit bei der Oxydation der Nitrophenoxyisobuttersäure noch p-Am oxyisobuttersäure bei der Reduktion der Nitrosäure erhalte *Mononitrophenoxyisobuttersäure*, $C_{10}H_{11}NO_5$, hellgelbe, warze Nadelaggregate, Smp. 85 bis 87°. *Phendimethylmorpholon*, C_{10} farblose Blättchen aus Ä., Smp. 161,5°. *α-Phenoxyisovaleri Äthylester*, $C_6H_5OCH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sd bis 172°. *α-Phenoxyisovaleriansäure*, farblose, zu Büscheln ve seideglänzende, lange Nadeln, schwer l. in kaltem W., Smp. 81,5 Sdp. 250°, destilliert an der Luft fast unzers.

J. Bellier. Nachweis und Bestimmung des Dulcins in N mitteln[2]). — Löst man *Dulcin (Sucrol, Phenetolcarbamid)*, CO.I $.C_6H_4O.C_2H_5$, in konz. H_2SO_4, setzt 30 bis 40%igen Form (einige Tropfen) zu und verd. mit W., so fällt ein flockiger Nied von fast demselben Gewichte wie das angewandte Dulcin a Dulcin wird den Nahrungsmitteln durch Ausschütteln mit E entzogen. Limonaden und Sirupe werden in alkalischer Lsg ausgeschüttelt. Wein wird durch Zusatz von Quecksilberace etwas NH_3, Bier durch Zusatz von Natriumphosphorwolframat u H_2SO_4 vorbereitet, mit Essigäther ausgeschüttelt und der Ext rückstand mit Schwefelsäure-Formaldehyd geprüft. Das Verf auch auf Zucker- und Backwaren anwendbar.

---

[1]) Ber. 33, 931—939. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 333—3 Chem. Centr. 71, II, 822.

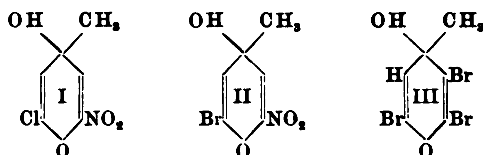
. N. Cook und H. W. Hillyer. Derivate des Phenyläthers [1]). — schreiben die Darst. folgender Verbb. *2-Nitro-4'-methylphenyl-* $NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.CH_3$, erhält man beim Erhitzen von 1 Tl. -p-kresolat und 3 Tln. o-Nitrobrombenzol auf 125 bis 130°. Die te geschmolzene Masse extrahiert man mit Ä., entfernt aus der sg. freies Kresol mit KOH, destilliert im Wasserdampfstrom das itrobzl. ab und reinigt den Phenyläther durch Dest. unter ver- tem Drucke. Schwefelgelbe, monokline Kristalle (aus A.), Smp. $p._{25}$ 220°, sd. bei gewöhnlichem Drucke unter partieller Zers., mit npf nicht flüchtig. *2-Nitrophenyläther-4'-carbonsäure*, $NO_2.C_6H_4O$ COOH, entsteht aus dem Nitromethylphenyläther bei der Oxy- mit CrO_3 in Eisessiglsg. Nach vollendeter Oxydation fällt man , löst die gefällte Säure in NH_3 und reinigt sie nach abermaligem en (mit HCl) durch wiederholtes Umkristallisieren aus verd. A. be, bei 182 bis 183° schm. Nadeln. Die Alkalisalzlsgg. dieser sind tief gelb gefärbt. Das NH_4-Salz gibt Fällungen mit Cu, Al, n-, Co-, Mg-, Fe- und Cd-Salzen. Das *Cd-Salz* ist weiß und kristal- Das hellrosa gefärbte *Silbersalz* ist in 2180 Tln. W. l. und unter Zers. bei 220°. Das mit $1^1/_2 H_2O$ kristallisierende *Ba-Salz* sich aus dem NH_4-Salz und $Ba(OH)_2$. Es besteht aus fleisch- en Schuppen. Wird die oben angeführte Nitroverb. mit Sn und i 40 bis 50° red., so gelangt man zum *2-Amido-4'-methylphenyl-* $NH_2C_6H_4.O.C_6H_4CH_3$. Das *Chlorhydrat* bildet weiße, kurze, bei chm. Nadeln, das *Pt-Salz* ist von grünlich gelber Farbe und schm.)° unter Zers. Die freie Base konnte nicht erhalten werden. *Tr.*

h. Zincke. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- lorderivate von Phenolen [2]). — Bei Einw. von HNO_2 auf Brom- lorphenole entstehen nicht, wie zu erwarten war, Nitrosophenole, n Nitrophenole. Die NO_2-Gruppe tritt an die Stelle von Halogen on H. Für Bromderivate einwertiger Phenole scheint die Rk. all- gültig zu sein, Perbromderivate reagieren langsam und weniger Die entsprechenden Chlorphenole sind nicht so reaktionsfähig, w. bleibt hier häufig aus. Das betreffende Phenolderivat wird ssig gelöst und festes $NaNO_2$ zugesetzt. Die Einw. erfolgt schon Kälte und verläuft meistens sehr rasch. Sehr gute Resultate bei den Bromiden der Kresole erhalten. Monobrom-p-kresol brom-p-kresol liefern beide dasselbe *Monobromnitro-p-kresol*, das n-p-kresol liefert ein *Dibromnitro-p-kresol*, das Tetrabrom-p-kresol *ibromnitro-p-kresol*. Das Mono- und das Dibrom-o-kresol geben e *Monobromnitro-o-kresol* (Smp. 88°), das Tribrom-o-kresol liefert *nitro-o-kresol* (Smp. 141°). Aus Tetrabrom-o-kresol entsteht *Tri- tro-o-kresol* (Smp. 156°). Weniger einfach verhalten sich die Brom- e des m-Kresols. Das Di- und das Tribrom-m-kresol liefern ver- ne *Dibromnitro-m-kresole*, das Tetrabrom-m-kresol gibt Gemische, Trennung nicht gelang. Einige der erwähnten Verbb. lassen sich ittels HNO_3 darstellen; bei anderen entstehen durch Einw. von Nitroketone. — Dichlor- und Dibrom-p-kresol liefern mit HNO_3 ali unl., leicht zersetzliche Nitroketone. Monochlor- und Mono-

---

Amer. Chem. J. **24**, 525—529. — [2]) J. pr. Chem. [2] **61**, 561—567.

brom-p-kresol geben beim Nitrieren in essigsaurer Lsg. Ni derivate, die auch durch HNO_2 dargestellt werden können. allein angewandt, so entstehen die *Oxyketone* I und II. Tribr liefert in essigsaurer Lsg. mit HNO_3 das oben erwähnte *D*



p-kresol, nach einigem Stehen der essigsauren Lsg. versch Nitroverb. und die Fl. enthält nun das *Oxyketon* III mit Durchsichtige, tafelförmige Kristalle, Smp. 128°, ll. mit gelb NaOH.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LI. De gechlorten und gebromten Phenolen und Übersicht der qu Umsetzungen von Natriumverbindungen einwertiger Phenole m fettsäureäthylestern[1]). — Vf. beschrieb folgende von ihm Verbb. von gechlorten und gebromten Phenolen mit α-Bro äthylestern: *Dichlorphen-α-oxypropionsäure-Äthylester* Cl_2C_6H $(COOC_2H_5)$, gelbliches Öl, $Sdp._{12}$ 173 bis 176°. *Dichlorphe pionsäure*, große, langgestreckte Prismen aus Aceton, schw Bzl., CS_2, ll. in A., Ä., Aceton, sd. Bzl., Smp. 117 bis 118 *phen-α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, $Cl_2C_6H_3OC(CH_3)_2COOC_2$ Fl., $Sdp._{10}$ 160 bis 170°. *Dichlorphen-α-oxyisobuttersäure*, öli *chlorphenoxyessigsäure-Äthylester*, $Cl_3C_6H_2OCH_2COOC_2H_5$, N aus A., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2, unl. in W., Smp. 41°. *Tr oxyessigsäure*, feine, verfilzte, farblose Nädelchen aus verd. A in W., Bzl., Chlf., CS_2, ll. in Ä. und sd. A., Smp. 177°. *Tr oxyessigsäure-Äthylester*, $Br_3C_6H_2OCH_2COOC_2H_5$, farblose Ligroin, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Smp. 81°. *Tribromph säure*, Nadeln aus verd. A., schwer l. in W., CS_2, wl. in Ch in A., Ä., Aceton, Smp. 200°. Bezüglich der an diese Versuc schließenden Zusammenstellung, wie sich bei den Verkettung wertigen Phenole das Verhältnis der relativen Beständigk gestellt hat und in welche Skala sich die einzelnen Phenol lassen, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Frédéric Reverdin und Fritz Eckhard. Über ei anisidine und das m-Chloranisol[2]). — Bei der Einw. von spez. Gew. 1,4 auf o-Chloranisol entsteht *o-Chlor-p-nitranisol*, .Cl.NO_2(1:2:4), vom Smp. 95°. Das hiervon abgeleitete *o-Ch* bildet weiße Nadeln vom Smp. 62°, die mit W.-Dämpfen ni sind. *Acetylderivat*, Smp. 94°; *Pikrat*, Smp. 186°. Bei der des p-Chloranisols entsteht außer *p-Chlor-o-nitranisol*, C_6H .NO_2(1:4:2), vom Smp. 98° das *Dinitro-p-chlorphenol*, C_6H_2. .NO_2(1:4:2:6). Das dem p-Chlor-o-nitranisol entspreche *anisidin* ist mit W.-Dampf flüchtig, Smp. 82°; *Acetylderivat*,

---

[1]) Ber. 33, 1603—1611. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 15—18

Smp. 194°. Wird die NH_2-Gruppe durch Cl ersetzt, so bildet *chloranisol*, $C_6H_3.OCH_3.Cl.Cl(1:2:4)$ [1]). Die von Hérold be-ene Verb. [2]), der dieselbe Konstitution wie obigem p-Chlor-o-anis-geschrieben wurde, hat die Konstitution $C_6H_3.OCH_3.NH_2.Cl$), nicht (1:2:4). — *o-Chlor-m-anisidin*, $C_6H_3.OCH_3.Cl.NH_2$), ist mit W.-Dampf flüchtig, Smp. 77°; *Acetylderivat*, Smp. 122°. *hloranisol*, $C_6H_4.OCH_3.Cl(1:3)$, wird erhalten durch Eliminierung I_2-Gruppe des m-Nitro-o-anisidins, Reduktion des entstehenden anisols und Ersatz der NH_2-Gruppe durch Cl. Gelbliches, mit npf flüchtiges Öl, $Sdp._{728}$ 191 bis 192°. *Se.*

ranz Kunckell und K. Eras. Über einige Methoxylchlorsty-— Bei Einw. der berechneten Menge PCl_5 bei Wasserbadtempe-uf Chloracetylanisol [4]) entsteht *p-Methoxyl-αβ-Dichlorstyrol*, $].C_6H_4.CCl_{[4]}:CH.Cl$, $Sdp._{760}$ 268° (geringe Zers.), $Sdp._{12}$ 155°. e Fl., beim Erkalten erstarrend, spez. Gew. 1,291 bei 18°. — *Dichloracetylanisol* [5]) mit etwas mehr als der berechneten Menge Stdn. lang auf freier Flamme erhitzt, so erhält man *Bisdichlor-anisol*, $(CHCl:CCl)_2C_6H_3.OCH_3$, schwach gelbliche Fl., $Sdp._{17}$ s 170°, spez. Gew. 1,460 bei 21°. Die teilweise Abspaltung von natomen aus diesen Methoxylstyrolen gelingt erst durch Erhitzen oh. KOH auf 120°. *Se.*

hannes Thiele und Heinrich Eichwede. Zur Konstitution bromphenolbroms [6]). — *Tribromphenolbrom*, in Eisessig aufge-nt, wird durch Behandlung mit Bleiacetatlsg. bei 60 bis 70° in *bromchinon* [7]), $C_6H_2Br_2O_2$, gelbe Kristalle, Smp. 131°, übergeführt, durch SO_2 zu *Dibromhydrochinon* (Smp. 63°) red. wird. Das chinon gehört der p-Reihe an, das Tribromphenolbrom hat somit nstitution $CO{<}{CBr:CH \atop CBr:CH}{>}CBr_2$. Salzsaures Semicarbazid und nphenolbrom (Eisessiglsg.) reagieren aufeinander unter Rück- von *Tribromphenol*. *Se.*

. Barral und L. Jambon. Darstellung des Pentachlorphenols [8]). sicherste und ergiebigste Methode zur Darst. des *Pentachlor-* [9]) ist folgende: In den Kolben, in dem sich das Phenol befindet, nan trockenes Cl-Gas, solange es absorbiert wird. Zu dem er-n Trichlorphenol setzt man 3 bis 4 Proz. wasserfreies $FeCl_3$ und nter allmählichem Erwärmen auf 135 bis 140°, mit der Chlorierung is die Umwandlung des Phenols in Pentachlorphenol vollendet s an der Größe der Gewichtszunahme zu erkennen ist. Die ratur darf nicht höher wie 140° steigen, da sonst eine Zers. nach ichung $2C_6Cl_5.OH = 2HCl + C_{12}Cl_8O_2$ unter Bildung von *rdioxydiphenylen* eintritt. Das erhaltene Prod. wird mit P.Ä. hen, dieser durch Verdampfen verjagt, die Masse mit NaOH in rme behandelt, die Lsg. mit 2 bis 3 Proz. NaO_2 versetzt, filtriert

---

Bull. soc. chim. [3] 2, 273; JB. f. 1889, S. 1398. — [2]) JB. f. 1882, — [3]) Ber. 33, 3264—3265. — [4]) Ber. 30, 1715; JB. f. 1897, S. 2146. aselbst. — [6]) Ber. 33, 673—674. — [7]) JB. f. 1889, S. 1898; f. 1881, — [8]) Bull. soc. chim. [3] 23, 822—825. — [9]) JB. f. 1865, S. 525; S. 394; f. 1878, S. 543; f. 1885, S. 1233.

und mit HCl zers. Aus heißem Bzl. erhält man dann das re *chlorphenol*, C_6Cl_5OH, Smp. 186°. Die Ausbeute kann bei vo Arbeiten bis 95 Proz. betragen.

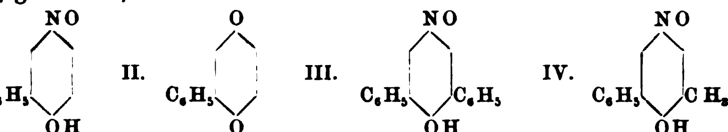
L. Jambon. Über einige Pentachlorphenolate[1]). — I chlorphenolate entstehen durch Kochen von gut pulverisiert chlorphenol mit den Lsgg. der entsprechenden Basen. Die wl Metallphenolate bilden sich durch doppelte Umsetzung der A chlorphenolate mit einem l. Metallsalz in vollständig alkali — *Lithiumpentachlorphenolat*, $C_6Cl_5.OLi + H_2O$, weiße Na W., leicht zers. durch die CO_2 der Luft. *Natriumpentachl* $C_6Cl_5ONa + H_2O$, schöne Nadeln, l. in W., Ä., A., leicht CO_2 ab *Kaliumpentachlorphenolat*, $C_6Cl_5OK + H_2O$, weiße Prismen A., Ä. *Ammoniumpentachlorphenolat*, $C_6Cl_5ONH_4 + 2H_2O$, k aus heißem, wäss. NH_3 in langen, biegsamen Nadeln, wl. in ziemlich l. in A., leicht zersetzlich. *Calciumpentachlorphenolat*, (C kleine, weiße, seidenartige Nadeln, ll. in W., unl. in Bzl. *pentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2Sr + 2H_2O$, schöne, weiße Na kaltem W., ll. in. w. W. *Baryumpentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2B$ schöne, weiße Nadeln, wl. in kaltem, l. in w. W. *Magnesium phenolat*, $(C_6Cl_5O)_2Mg + 10H_2O$, kleine, weiße Nadeln, wl. in *pentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2Zn + H_2O$, kleine Nadeln, fast unl. in A. *Kobaltpentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2Co + 4H_2O$ Nadeln. *Nickelpentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2Ni + 8H_2O$, grü l. in W., unl. in A. und Bzl. *Kupferpentachlorphenolat*, (C $+ 1/2 H_2O$, amorphes, rotbraunes Pulver, unl. in W., wl. in *silberpentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2Hg + 2H_2O$, amorphes, gel unl. in allen Lösungsmitteln. *Bleipentachlorphenolat*, $(C_6Cl_5O)_2$ amorphes Pulver, unl. in neutralen Lösungsmitteln. *Silber phenolat*, C_6Cl_5OAg, orangegelbes, amorphes Pulver, unl. in ändert sich am Lichte nicht. *Anilinpentachlorphenolat*, C_6Cl_5OH kleine, weiße Nadeln, Smp. 87 bis 88°, zers. sich leicht an *Phenylhydrazinpentachlorphenolat*, $C_6Cl_5OH.NH_2.NHC_6H_5$, we Smp. 114 bis 115°, leicht zersetzlich.

Walther Borsche. Über die Einwirkung von Diazobe auf alkalische Nitrosophenollösungen[2]). — Vf. ließ eine Lsg. benzolchlorid auf eine Nitrosophenollsg. einwirken und hat v der Zers. der vermutlich zunächst gebildeten Azoverb. en Zersetzungsprodd. das Nitrosooxydiphenyl und das Nitrosoox benzol näher untersucht. Da die Ausbeuten an diesen Pro sind, so beschreibt Vf. zunächst eingehend einen Weg, wi besten Ausbeuten von diesen Verbb. erhält. Aus 100 g *Ni* erhält man 12 bis 13 g des ersten und etwa 4 g des zwe *5-Nitroso-2-oxydiphenyl*, $C_{12}H_9O_2N$ (I), grünliche, metallglänz chen (aus Essigsäure), die beim Erhitzen sich dunkel färben, wenige Grade oberhalb, bei 170 bis 172°, sich zers. *B* $C_{19}H_{13}O_3N$, mit C_6H_5COCl und C_2H_5ONa bereitet, braun 174 bis 175° unter Gasentw. schm. Blättchen (aus A. + Chl des Esters in konz. H_2SO_4 und Eingießen in Eiswasser oder

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 825—829. — [2]) Ann. Chem. **312**,

NaOH regeneriert das Nitrosooxydiphenyl (goldgelbe Blättchen, die bei 174 bis 175° zers.). Nitrosooxydiphenyl löst sich wenig in sd. l. in A., Ä. und Chlf., Alkalien lösen es gleichfalls leicht, die Darst. Na-Verb. gelang nicht. Mit Sn und HCl digeriert, liefert es das *mido-2-oxydiphenyl*, dessen *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{12}NOCl$, farblose, lige Kristallaggregate bildet, die sich am Lichte und an der Luft ich färben und bei etwa 214° schm. Aus der wäss. Lsg. erhält mit $(NH_4)_2CO_3$ das Amidooxydiphenyl, welches aus A. feine, bei schm. Nadeln liefert. Bei der Oxydation der Amidoverb. mit r_2O_7 und H_2SO_4 resultiert *Phenylbenzochinon*, $C_{12}H_8O_2$ (II), braun-, glänzende, bei 107 bis 108° schm. Blättchen.



mit NH_2OH glatt in ein Monoxim über. Durch SO_2 wird das on zu *2,5-Dioxydiphenyl*, $C_6H_5.C_6H_3(OH)_2$ (farblose, bei 96 bis 98° Nadeln), red. Das *Chinhydron*, $C_{12}H_8O_2.C_{12}H_{10}O_2$ (schwarze, bei bis 176° schm. Blättchen), gewinnt man, wenn man eine mit SO_2 ndelte wäss. Suspension im verschlossenen Gefäß einige Zeit stehen Bildet sich ferner als Zwischenprod. bei der Oxydation des Hydrons, der Reduktion des Chinons und beim Vermischen der in Eisgelösten Komponenten. Beim Erwärmen des Chinons mit Anilin oh. Lsg. entsteht *Dianilidophenylbenzochinon*, $C_6H_5.C_6HO_2(NHC_6H_5)_2$, arze, blauviolett schillernde, bei 195 bis 196° schm. Nadeln. Verd. $_3$ oxydiert das sehr fein verteilte Nitrosooxydiphenyl in der Kälte *-Nitro-2-oxydiphenyl*, $C_6H_5.C_6H_3(NO_2)(OH)$, prächtig gelbe, bei bis 128° schm. Nadeln (aus 30%igem A.). *Benzoylverb.*, farblose, glänzende Nadeln, Smp. 120°. Erwärmt man fein verteiltes Nitrosophenyl mit verd. HNO_3, so gelangt man zum *3,5-Dinitro-2-oxynyl*, $C_6H_5.C_6H_2(NO_2)_2OH$, bernsteingelbe, stark glänzende, schieflige Prismen (aus A. + Chlf.), Smp. 203 bis 204°. *Experimenteller is für die Konstitution der Verb. $C_{12}H_9NO_2$.* Läßt man auf das genannte Chinon $NH_2OH.HCl$ in alkoh. wäss. Lsg. mehrere Tage ren, so erhält man ein Prod., das mit dem aus Diazobenzol und sobenzol erhaltenen identisch ist. Ein Dioxim darzustellen mißte. Als Vf. das aus Diazoanthranilsäuresulfat gewonnene o-Oxynyl, $C_6H_5.C_6H_4.OH$, in Eisessig mit HNO_3 versetzte, gelangte er r bei 203 bis 204° schm. Verb. $C_{12}H_8N_2O_5$, ein Beweis, daß C_6H_5 OH darin orthoständig sind. *5-Nitroso-2-oxy-1,3-diphenylbenzol*, $_3O_2N$ (III), olivengrüne Blättchen (aus sd. Eisessig), die sich bei zers. *Benzoylverb.*, $C_{26}H_{17}NO_3$, goldbraune Prismen oder Nadeln, 163 bis 164°. Bei der Verseifung entsteht hieraus das Nitrosophenylbenzol (Zersetzungsp. 242 bis 244°), schwer l. in A., leichter Chlf., Ä. und Eisessig, in Alkalien l., bildet eine Na-Verb. (rotgelbe, Nadeln). *5-Amido-2-oxy-1,3-diphenylbenzol*, $C_{18}H_{15}NO$, große, utterglänzende, bei 146 bis 147° schm. Blätter. *Chlorhydrat*, $_5NO.HCl$, farblose, seideglänzende Nadeln, die sich beim Er- zers. *1,3-Diphenylbenzochinon*, $C_{18}H_{12}O_2$, aus der Amidoverb. mit

$Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dargestellt, feine, ziegelrote, bei 137 schm. Nadeln (aus A.). Wird das Chinon in Eisessig in der I Zn-Staub red., so erhält man *2,5-Dioxy-1,3-diphenylbenzol*, C farblose, platte, bei 177 bis 178° schm. Nadeln, im luftverd destillierbar. Hieraus mit Zn-Staub den zugehörigen Kohlenwa zu bereiten, gelang nicht vollständig. Mit Anilin in alkoh. I das Chinon das *Anilidodiphenylbenzochinon*, $C_{24}H_{17}NO_2$, du Kristallpulver, Smp. 167°. Einw. von HNO_3 auf $C_{18}H_{13}NO$ nicht zu der entsprechenden Nitroverb. *Experimenteller Bewei Konstitution der Verb. $C_{18}H_{13}NO_2$.* Das aus dem Chinon du mierung erhaltene Oxim war mit dem Nitrosooxydiphenylbenzol i Wird *Nitroso-o-kresol* mit Diazobenzolchlorid behandelt, so *3-Methyl-5-nitroso-2-oxydiphenyl*, $C_{13}H_{11}NO_2$ (IV), gelbe Blätt verd. Essigsäure oder wäss. A.), die bei etwa 170° schm. und 182 bis 183° zers. *Benzoylverb.*, feine, hellgelbe, bei 170 bis 17 Nädelchen, aus denen mit H_2SO_4 die ursprüngliche Nitrosover gewonnen werden kann.

L. Spiegel. p-Nitrophenol als Indicator[1]). — Nach *p-Nitrophenol* durchweg als Ersatz für Methylorange dienen, es den schärferen Umschlag voraus hat. Vf. verwendet das I 2- bis 5%iger alkoh. Lsg. Als Beweis für die Brauchbarkeit d phenols als Indicator führt er Titrationen von Na_2CO_3, Phosph Borax an.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. L. Die drei nitrophenolate[2]). — Vf. untersuchte den quantitativen Verlauf setzung der drei *Natriumnitrophenolate* mit α-Brompropionsäu ester, α-Brombuttersäure-Äthylester, α-Bromisobuttersäure-Ä und α-Bromisovaleriansäure-Äthylester. *o-Nitrophen-α-oxyprop Äthylester*, $(NO_2)C_6H_4OCH(CH_3)COOC_2H_5$, Schüppchen aus ve Nadeln aus starkem A., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2, schwer Smp. 48°. *o-Nitrophen-α-oxypropionsäure*, schwach gelblich Nadeln, l. in A., Ä., Chlf., schwer l. in Bzl., W., Smp. 157 *Methylphenmorpholon*, C_6H_4(–NH–CO, –O–CH–CH_3), durch R des Esters mit Zn-Staub und HCl, kleine Nadeln, Smp. 143 *o-Nitrophen-α-oxybuttersäure-Äthylester*, $(NO_2)C_6H_4OCH(C_2H_5)C$ Smp. 40°. *o-Nitrophen-α-oxybuttersäure*, schwach gelbliche B ll. in A., Ä., Chlf., sd. Bzl. und W., schwer l. in kaltem W., bis 101°. *Chlorphenäthylmorpholon*, C_6H_3Cl(–NH–CO, –O–CH durch Reduktion des Esters, farblose, zu undurchsichtigen Wa einigte Nadeln, Smp. 144 bis 146°. *o-Nitrophen-α-oxyisovaler Äthylester*, $(NO_2)C_6H_4OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5$, braune, dicke, Sdp.$_8$ 198 bis 208°. *o-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäure*, wenig radial angeordnete Nadeln aus Ä.-Ligroin, Smp. 83 bis 85°. *säure-o-nitrophenylester*, $(NO_2)C_6H_4OCOCH(CH_3)_2$, durch Ei o-Nitrophenolnatrium auf Isobutyrylchlorid, gelbes, ziemlich dünn Öl, Sdp.$_9$ 163 bis 164°. *m-Nitrophen-α-oxypropionsäure-Äthyleste* liches, schweres Öl von zwiebelartigem Geruch, Sdp.$_{769}$ 295

[1]) Ber. 33, 2640—2641. — [2]) Daselbst, S. 1591—1602.

87°. *m-Nitrophen-α-oxypropionsäure*, gelbe Nädelchen, l. in W.
groin, Smp. 107 bis 110°. *m-Nitrophen-α-oxybuttersäure-Äthyl-*
elbes Öl, Sdp.$_5$ 184,5°. *m-Nitrophen-α-oxybuttersäure*, schwach
färbte Nadelaggregate aus Ä.-Ligroin, Smp. 94,5 bis 95,5°.
phen-α-oxyisobuttersäure-Äthylester, $(NO_2)C_6H_4OC(CH_3)_2COOC_2H_5$,
Öl, Sdp.$_5$ 175,8°. *m-Nitrophen-α-oxyisobuttersäure*, schöne, gelb
e, prismatische Nadeln aus Ä.-Ligroin, Smp. 97,7 bis 98°.
phen-α-oxyisovaleriansäure-Äthylester, gelbbraunes Öl, Sdp.$_{6,5}$ 187°.
phen-α-oxyisovaleriansäure, farblose, lange Nadeln aus Ligroin,
A., Ä., Bzl., Smp. 82°. *p-Nitrophen-α-oxypropionsäure-Äthylester*,
blose, kleine, flechtenartig ineinander gewachsene Nädelchen aus
p. 59 bis 61,5°, Sdp.$_4$ 195,5°. *p-Nitrophen-α-oxypropionsäure*,
, verfilzende Nädelchen, schwer l. in W., CS_2, Bzl., Chlf., l. in
Smp. 142,5 bis 143°. *p-Nitrophen-α-oxybuttersäure-Äthylester*,
es Öl, Sdp.$_{18}$ 207 bis 208°. *p-Nitrophen-α-oxybuttersäure*, Nadeln,
l. in CS_2 und kaltem W., l. in A. Ä., Chlf., Bzl., Smp. 116°.
phen-α-oxyisobuttersäure-Äthylester, Öl, Sdp.$_{13}$ 190°. *p-Nitrophen-*
obuttersäure, Prismen aus sd. W. *p-Nitrophen-α-oxyisovalerian-*
thylester, gelbes, dickflüssiges Öl, Sdp.$_{10}$ 195 bis 205°. *p-Nitrophen-*
ovaleriansäure, schwach gelb gefärbte Blättchen aus W. unter
von etwas A., schwer l. in W. und kaltem Bzl., l. in A., Ä., Chlf.,
34 bis 135°. *Wt.*

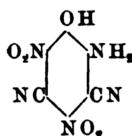
alther Borsche. Die Konstitution der Metapurpursäure[1]). —
. *2,4-Dinitrophenol* mit CNK in Ggw. von W. unter gutem
kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte und nach eingetre-
k. dieselbe durch Kühlen mäßigte, erhielt er *Kaliummetapurpurat*
onitrobenzonitrilkalium), $C_7H_2N_3O_4K + 2H_2O$? (Pfaundler und
heim[2]) geben die Zus. $C_8H_5KN_4O_4 + H_2O$, Sommaruga[3]) die
$H_4N_3O_4K$ an). Nach der vom Vf. angenommenen Formel würde
ril $(NO)(NO_2)(OH)C_6H_2CN$ dem obigen Salze zugrunde liegen.
lz bildet glänzende, dunkelrote Nadeln, l. in W. und Eisessig,
Lsg. ist wenig beständig. Verd. H_2SO_4 gibt mit Metapurpurat-
en harzigen Prodd. reines Dinitrooxybenzonitril. Das Kalium-
ß vorsichtig getrocknet werden, längeres Erhitzen verändert es,
Mengen zers. sich beim Trocknen unter explosiven Erscheinungen.
oxybenzonitril, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CN$, entsteht beim Eintragen von
metapurpurat in verd. HNO_3. Glänzende, gelbe, flache Nadeln,
25 bis 126° nach dem Trocknen, an der Luft W. anziehend,
alkalien mit dunkelroter Farbe l. *Dinitrooxybenzonitrilkalium*,
$_3O_5K + 2H_2O$, erhält man aus Kaliummetapurpurat mit N_2O_3,
gelbe Nadeln. *Tr.*

alther Borsche. Über die Zusammensetzung der isopurpur-
Salze[4]). — Vf. berichtigt, nachdem er von R. Stelzner darauf
ksam gemacht, eine in einer früheren Arbeit[5]) gegebene Formel
Isopurpursäure, der nach Vf. die Formel $(CN)_2(NO_2)_2(OH)C_6$
H) zukommt. Die von Hlasiwetz gefundenen Analysenwerte

Ber. 33, 2718—2723. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 469; vgl. JB.
S. 527. — [3]) Ann. Chem. 157, 327; vgl. JB. f. 1872, S. 745. —
33, 2995—2996. — [5]) Daselbst, S. 2720; vgl. vorstehendes Referat.

stimmen sowohl für die von diesem Autor für das Kaliu genommene Formel $C_8H_4N_5O_6K$, als auch für die vom Vf. Formel, wenn man annimmt, daß bei einer solchen hochnitri der H leicht zu hoch gefunden werden dürfte.

R. Nietzki und Wilhelm Petri. Über die Konstitutio purpursäure[1]). — Vff. zeigten, daß die *Isopurpursäure* zwei Cy im Kern enthält, und daß von den Nitrogruppen der Pikri eine zur Amidogruppe red. ist, wonach die *Isopurpursäure der Dinitroamidooxyisophtalsäure* oder als *Dicyanpikramin* zufassen ist und die nebenstehende Konstitution sitzen muß. Ihr K-Salz wird durch Behandeln in mit 35%iger HCl in das Kaliumsalz einer ne übergeführt, welche Vff. als *Oxydinitrodiazoiso nitril (Oxydinitrodicyandiazobenzol)* auffassen. *dinitrodicyandiazobenzol* geht bei der Reduktion und ziemlich konz. HCl in der Wärme in ein *Amid einer Cya oxybenzoësäure*, $C_8H_9N_5O_2$, über, welches beim Kochen mi verd. K_2CO_3-Lsg. unter Zusatz von etwas Weldon-Mn *Chinonimid der Cyandiamidobenzoësäure*, $C_8H_6N_4O_3$, umgewa Dasselbe liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl *O cyanbenzoësäure*, $C_8H_8N_4O_3$. Beim Kochen des K-Salzes d imids mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man das *K-Salz* welches bei der Reduktion eine *Cyantetramidobenzoësäure*, lieferte. Beim Kochen des Chinonimids mit KOH wird es in d *imid der Diamidoisophtalsäure* übergeführt, welche Säure a Gestalt ihres *inneren Anhydrids* aus ihrem K-Salz abgeschie Durch Reduktion mit $SnCl_2$ wird dies Chinonimid in die *Tr isophtalsäure* übergeführt, aus deren Oxim bei der Reduktion und HCl eine *Tetramidoisophtalsäure*, $C_8H_{10}N_4O_4$, erhalten *purpursäure*, $C_8H_3N_5O_5 . H_2O$, Darst. durch Eintragen von 20 säure in eine Lsg. von 400 g KCN in 1½ l W. bei einer 35° steigenden Temperatur, 4- bis 5 stündiges Rühren nach Zus W. bei einer Temperatur von 20 bis 30°, Absaugen und Ab so erhaltenen Prod., welches nochmals mit heißem W. ange gepreßt und getrocknet wird. *Oxydinitrodicyandiazobenzol* Nadeln, sll. in W. *Saures K-Salz*, $C_8N_6O_6KH$, gelbbraun g etwa 210° äußerst heftig explodierende Kristalle. *Neutral* $C_8N_6O_6K_2$, bräunlichgelbe Prismen. *Saures Na-Salz*, ähnelt d *Neutrales Ba-Salz*, $C_8N_6O_6Ba . H_2O$, schwer l. in W. *Cyantr benzoësäureamid*, $C_8H_9N_5O_2$, ungefärbte, glänzende Nadeln. *der Cyandiamidobenzoësäure*, $C_8H_6N_4O_3$, dunkelgelbe Kri *K-Salz*, $C_8H_5N_4O_3K$, kupferrote Kristalle. *K-Salz des Oxims*, $. ^1/_2 H_2O$, dunkelrote Kristalle. *Triacetylverb. der Oxytriamidoc säure*, $C_8H_5N_4O_3(C_2H_3O)_3$. *Inneres Anhydrid des Chino Diamidoisophtalsäure*, $C_8H_5N_3O_4$, rotgelbe Kristalle, ll. in *Saures K-Salz*, $C_8H_6N_3O_5K$, ziegelroter Niederschlag. *Tetr der Triamidooxyisophtalsäure*, $C_8H_5N_3O_5(C_2H_3O)_4$, Smp. 208



[1]) Ber. 33, 1788—1797.

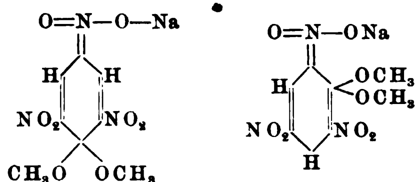
V. Marckwald. Über die Farbe der Pikrinsäure und ihrer
gen [1]). — *Pikrinsäure* ist farblos oder fast farblos, die Ionen
$NO_2)_3O$ sind gelb gefärbt. In ihrer wäss. gelben Lsg. ist die
säure elektrolytisch dissoziiert. Auf Zusatz von HCl zu der Lsg.
n die $C_6H_2(NO_2)_3O$-Ionen verdrängt, die Gelbfärbung der Lsg.
ab. Pikrinsäure, aus heiß gesättigter Ligroinlsg. umkristallisiert,
t farblos. *Se.*

Edgar Wedekind. Stereochemische Beobachtungen über das
lten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine [2]). — Die Unter-
ng des dynamischen Einflusses der Nitrogruppe anderen Sub-
nten gegenüber bei der Verkettung von *Pikrylchlorid* mit aromati-
Aminen ergab, daß die Nitrogruppe hier wirklich eine Ausnahme-
ng einnimmt. Von primären Aminen wurden untersucht: *o-, m-,
anilin, o-, m-, p-Aminobenzoësäure, o-, m-, p-Chloranilin, m- und
inophenol, o- und p-Aminoacetophenon und o-Aminobenzaldehyd.*
Ergebnis war, daß die Nitrogruppe hier allein die Fähigkeit besitzt,
eta-Stellung sterisch zu bevorzugen. Die übrigen Substituenten,
I, Cl, OH, CH_3CO, CHO, zeigen, soweit sich dies feststellen ließ,
te Reihenfolge -p, -m, -o mit dem Merkmal, daß die Unterschiede
rei Stellungen verhältnismäßig geringe sind, während die Ortho-
gruppe wieder eine auffallend starke Depression hervorruft. Die
Versuchsreihe erstreckte sich auf einige sekundäre Amine, wie
l-, Äthyl- und Benzylanilin, ferner auf *Piperidin, Diphenylamin
Carbazol.* Hier zeigte sich unter den angewandten Basen ein
nter Unterschied. Die vier in erster Linie genannten Basen liefern
h mit Pikrylchlorid die normalen Verkettungsprodd. von der all-
nen Formel (x-, y-) $N-C_6H_2(NO_2)_3$. Die rein aromatischen, sekun-
Amine hingegen, wie Diphenylamin und Carbazol, reagieren nicht
maler Weise, die gebildeten Körper sind nicht Verkettungs-, sondern
ionsprodd., und zwar von 2 Moll. Pikrylchlorid und 1 Mol. Base.
ritte Versuchsreihe umfaßte einige zweiwertige Amine, wie *Benzidin,
, p-Phenylendiamin* und *m-Toluylendiamin.* Hier sollte ermittelt
n. ob bei der Einw. von Pikrylchlorid zunächst nur eine oder
zeitig beide Amidogruppen angegriffen werden, bzw. ob die Stellung
ben auf den Gang der Rk. einen Einfluß hat oder nicht. Es ergab
aß in der Phenylendiaminreihe zunächst nur eine Amidogruppe ver-
wird, während in der Benzidinreihe gleichzeitig ein disubstituiertes
gebildet zu werden scheint. *Pikrylpiperidin,* $C_5H_{10}NC_6H_2(NO_2)_3$,
lbe Prismen aus A., Smp. 104 bis 106°. *Pikryl-o-aminobenzoë-*
$C_6H_4(COOH)NHC_6H_2(NO_2)_3$, feine, gelbbraune Nädelchen, Smp.
is 272°. *Pikryl-m-aminobenzoësäure,* gelbes, kristallinisches Pulver,
233 bis 234°. *Pikryl-p-aminobenzoësäure*, gelbe Blättchen, Smp.
bis 293°. *o-Nitrophenylpikramid*, $C_6H_4(NO_2)NHC_6H_2(NO_2)_3$,
tzig gelbe Nadeln, Smp. gegen 220°. *m-Nitrophenylpikramid,*
nde, goldgelbe Blättchen, Smp. 202 bis 203°. *p-Nitrophenyl-
nid,* goldgelbe Blätter, Smp. 214 bis 215°. *o-Chlorphenylpikramid,*
egelbe Kriställchen, Smp. 158 bis 159°. *m-Chlorphenylpikramid,*
end orangegelbes Kristallpulver, Smp. 137 bis 139°. *p-Chlor-*

[1]) Ber. 33, 1128. — [2]) Daselbst, S. 426—436.

phenylpikramid, orangefarbene Kristalle, Smp. 169 bis 170°. *phenylpikramid*, $C_6H_4(COCH_3)NHC_6H_2(NO_2)_3$, glänzende, Blättchen, Smp. 162 bis 163°. *Phenylhydrazon*, glänzende, kohl Kriställchen, Smp. 218 bis 219°. *o-Acetophenylpikramid*, br glänzende Kriställchen, Smp. 232°. *o-Benzaldehydopikramid*, C_6 $NHC_6H_2(NO_2)_3$, rotgelbe Nädelchen, Smp. 203 bis 205°. *p-O pikramid*, $C_6H_4(OH)NHC_6H_2(NO_2)_3$, orangerote Nadeln, Smp 173°. *m-Oxyphenylpikramid*, hellorangerote Nadeln, Smp. 203 *p-Acetaminophenylpikramid*, $CH_3CONHC_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_3$, tief glänzende Kriställchen aus A., Smp. 240 bis 242°. *Phenylmethyl* $(C_6H_5)(CH_3)NC_6H_2(NO_2)_3$, rote, grünlich reflektierende Blättch 108 bis 110°. *Phenyläthylpikramid*, Smp. 105 bis 107°. *Addit von Pikrylchlorid an Diphenylamin*, $C_{24}H_{15}N_7Cl_2O_{12}$, prächtige farbig glänzende, rote Blätter, Smp. 63 bis 64°. *Additions Pikrylchlorid an Carbazol*, $C_{24}H_{18}N_7Cl_2O_{12}$, Smp. 160 b *α-Naphtylpikramid*, $C_6H_{10}N_4O_6$, rote, ziemlich schwer l. Nade 198 bis 199°.

C. Loring Jackson und F. H. Gazzolo. Über einige, a verbindungen abgeleitete gefärbte Körper[1]). — Von den dar Körpern sind nur die aus Natriummalonsäureester und Nat essigester mit Trinitroanisol bzw. Trinitrobenzol erhaltenen b Sie bestehen aus 3 Moll. Natriumester und 1 Mol. der Tri Eine bestimmte Konstitutionsformel kann den später besc Verbb. nicht gegeben werden, ihre lebhafte Farbe, die Leichti der sie zers. werden, sowie ihr Verhalten gegen Alkohole sprich für eine der folgenden Formeln, die das Additionsprod. von methylat und Trinitroanisol darstellen:



Es wird daher auch davon abgesehen, den Verbb. Namen z Läßt man Natriumacetessigester bei Ggw. von Natriummeth Trinitroanisol einwirken, so entsteht ein rotes *Additionsprod. von methylat und Trinitroanisol*, $C_6H_2(NO_2)_3.OCH_3.NaOCH_3$, w Acetessigester gar nicht in Rk. tritt. Um letzteres zu erreichen A. und Alkoholate ganz ausgeschlossen werden. — Das *Addit von Natriumacetessigester und Trinitroanisol*, $C_6H_2(NO_2)_3OC$ $.CO.CHNa.COOC_2H_5)_3$, bildet sich, wenn ein Gemisch von A ester mit Bzl. und Na tropfenweise mit einer Lsg. von Trinitr Bzl. versetzt wird, als tiefcarmoisinrotes Pulver, das sich a zers. Beim Erhitzen leicht explosiv, l. in W., A., Methylalkohol unl. in Bzl., Ä., Chlf., CS_2, Ligroin. Durch Säuren wird es Das *Additionsprod. von Natriummalonsäureester mit Trinitroani* $(NO_2)_3OCH_3.[CHNa(COOC_2H_5)_2]_3$, wird analog dargestellt u

[1]) Amer. Chem. J. 23, 376—396.

hes, dunkelrotes Pulver, das beim Stehen, beim Erhitzen und durch zusatz zers. wird und dieselbe Löslichkeit besitzt wie das vor-d erwähnte Additionsprod. — Das *Additionsprod. von Natrium-säureester und Trinitrobenzol*, $C_6H_3(NO_2)_3[CHNa.(COOC_2H_5)_2]_3$, ne tiefdunkelrote Farbe und die Eigenschaften der entsprechenden roanisolverb. Bei der Einw. von Br bildet sich Trinitrobenzol und — Das *Additionsprod. von Natriumacetessigester und Trinitrobenzol*, $NO_2)_3[CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5]_3$, ist ein braunrotes, amorphes r. — Das *Additionsprod. aus Trinatriumamylat und Trinitrobenzol*, $NO_2)_3(C_5H_{11}ONa)_3$, ein tiefdunkelrotes, amorphes Pulver, ist ch beständig, wird aber durch starke Säuren sofort zers. Bei der von Methylalkohol auf das *Additionsprod. von Benzylpikrat und umbenzylat*[1]) wird die Benzylgruppe durch Methylalkohol ersetzt. *Benzylpikrat*[2]) (Smp. 145°) wirkt Methylalkohol nicht ein, dagegen ht durch Erhitzen des Additionsprod. von Trinitroanisol und ummethylat mit Benzylalkohol und Zers. des Rk.-Prod. durch Säure lpikrat. *Se.*

F. Raschig in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Trennung von d p-Kresol. [D. R.-P. Nr. 112545][3]). — Aus dem technischen ch der drei Kresole aus Teer (35 Proz. m-, 25 Proz. p- und 40 Proz. ol) wird durch fraktionierte Dest. das o-Kresol abgeschieden. Das 00° sd. Gemisch von m-Kresol (60 Proz.) und p-Kresol (40 Proz.) nun durch rauchende oder konz. H_2SO_4 in die Sulfosäuren über-rt. Beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches kristallisiert die solsulfosäure aus, während die m-Kresolsulfosäure in Lsg. bleibt. ulfosäuren werden durch Abspaltung der Sulfogruppen in üblicher in die Kresole übergeführt. *Oett.*

F. Raschig in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Trennung von d p-Kresol. [D. R.-P. Nr. 114975][4]). — Die durch Sulfurieren des ches von m- und p-Kresol erhaltenen Sulfosäuren werden beim deln mit überhitztem Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen esol und H_2SO_4 gespalten, m-Kresolsulfosäure bei 120 bis 130°, solsulfosäure erst bei 140 bis 160°. *Oett.*

Robert Clauser. Über die Verwendbarkeit des Bromsubstitutions-gens der Kresole zu deren quantitativen Bestimmung[5]). — *o-Kresol* nach der Koppeschaarschen Methode mit einem Maximalfehler – 0,5 Proz. bestimmt werden, wenn man das Kresol in Verdünnung $/_{30000}$ bis $^1/_{40000}$ anwendet und so viel Bromid-Bromatlsg. zusetzt, uf 1 Mol. Kresol 6 At. Br kommen, die Rk. bei eintretender Gelb-ng des Niederschlages durch KJ-Zusatz unterbricht und mit diesem g. $^1/_2$ Std. stehen läßt. *Se.*

F. Raschig. Verfahren, Metakresol in Kresolgemischen zu be-en[6]). — Die Methode beruht auf der Eigenschaft eines Gemisches rei Kresole, beim Behandeln mit überschüssiger, heißer HNO_3 nur *ro-m-kresol* zu liefern, welches in W. fast ganz unl. ist und daher

) Amer. Chem. J. 20, 452; JB. f. 1898, S. 1693. — [2]) Amer. Chem. J. 3; JB. f. 1898, S. 1693. — [3]) Patentbl. 21, 1021. — [4]) Daselbst, S. 1505. Österr. Chemikerzeit. 2, 585—588; Ref. Chem. Centr. 71, I, 118. — schr. angew. Chem. 1900, S. 759—761.

leicht abgeschieden, getrocknet und gewogen werden kann, o- und p-Kresol bei der angewandten Nitrierungsart vollstä *Oxalsäure* verbrennen. Die abgeschiedene Menge Trinitro-m-I dem m-Kresolgehalt proportional, wenn zuvor möglichst vol sulfuriert, d. h. 1 Stde. lang mit H_2SO_4 auf 95 bis 100° erh die Sulfosäure bei Ggw. überschüssiger HNO_3 möglichst schnel Siedetemperatur des Gemisches — 110 bis 115° — gebracht w Siedetemperatur wird in 1 bis $1^1/_2$ Min. erreicht, wenn auf 10 90 ccm HNO_3 von 40° Bé angewandt werden. — Das Verfahre stark phenolhaltige Kresolgemische nicht anwendbar, jedoch is wesenheit von 10 Proz. Phenol die Ermittelung des m-Kreso noch möglich. Xylenole dürfen nicht zugegen sein.

Hugo Ditz. Zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgem — Das von Ditz und Cedivoda[2]) angegebene Verfahren grü auf das verschiedene Bromaufnahmevermögen der isomeren Kr gestattet, neben m-Kresol gleichzeitig die Summe von o- und quantitativ zu bestimmen. Es ist nur bei völliger Abwesen Phenolen und Xylenolen anwendbar, liefert aber bei rascher Au sehr genaue Resultate. — Bei Einhaltung bestimmter Bedi nehmen o- und p-Kresol je 2 Br-Atome auf, m-Kresol dagege 3 Br-Atome. Aus dem Gewicht des verwendeten Kresolgemis der aufgenommenen Br-Menge läßt sich die Menge des m-Kreso die Summe von o- und p-Kresol bis auf 0,5 Proz. genau berech Verfahren von Raschig[3]) hat den Vorteil, direkt den Gehalt an zu liefern und auch bei Anwesenheit kleiner Phenolmengen wendbar zu sein. Es wird daher eine Kombination des Verfah Ditz und Cedivoda mit dem von Raschig vorgeschlagen. wie 10 Proz. Phenol empfiehlt es sich, eine bestimmte Meng m-Kresol oder eine genügende unbestimmte Menge eines m-kr Kresolgemisches oder auch eine bestimmte Menge eines Kresolg von bekanntem m-Kresolgehalt der zu analysierenden Mischu setzen, um den Gehalt an Phenol unter 10 Proz. herabzudrück

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLIV. Die drei kresolate und α-Bromfettsäureester[4]). — Vf. studierte den tiven Verlauf der Einw. der drei *Natriumkresolate* auf α-Brom ester. *o-Kresoxy-α-propionsäure-Äthylester*, $CH_3C_6H_4OCH(CH_3)C$ aus Natrium-o-kresolat und α-Brompropionsäure-Äthylester, far Sdp.$_{760}$ 245 bis 246°, Sdp.$_{10}$ 140°, $D.^{19}_{19} = 1,043$. *o-Kresoxyprop* $C_{10}H_{12}O_3$, große, würfelähnliche Kristalle aus Ä., l. in A., Ä., C schwer l. in W., CS_2, Smp. 93°. *o-Kresoxy-α-buttersäure-Ä* $CH_3C_6H_4OCH(C_2H_5)COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp. 254 bis 255°. *oxybuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, farblose, warzenförmig zusammenge Nädelchen aus Ligroin, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., schwer l. in 49 bis 52°. *o-Kresoxy-α-isobuttersäure-Äthylester*, $CH_3C_6H_4C$ $COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp.$_{760}$ 245 bis 248°, Sdp.$_{39}$ 147°, $D.^{19}_{19}$ *o-Kresoxyisobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, dicke, kurze, farblose, rec

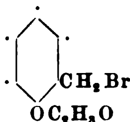
---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1050—1052; vgl. das vorste ferat. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 873 u. 897; vgl. JI S. 1626. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat. — [4]) Ber. **33**, 1249—12

ge Prismen, Smp. 75 bis 76°. *o-Kresoxy-α-isovaleriansäure-er*, $CH_3C_6H_4OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp. 258 bis *-Kresoxyisovaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, farblose, weiche, sehr feine en aus Ligroin, Smp. 86 bis 87°. *m-Kresoxy-α-propionsäure-er*, farbloses Öl, $Sdp._{743}$ 252°. *m-Kresoxypropionsäure*, farblose n und sternförmig angeordnete Nädelchen aus einem Gemisch und Ligroin, sehr dünne Nädelchen aus Bzl., Smp. 106 bis 108°. *xy-α-buttersäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{745}$ 262 bis 263°. *oxybuttersäure*, zu Warzen und Sternen vereinigte, farblose, che Nädelchen aus Ligroin, sll. in Ä., Bzl., Chlf., schwer l. in p. 72 bis 74°. *m-Kresoxy-α-isobuttersäure-Äthylester*, farbloses $_{745}$ 243°. *m-Kresoxyisobuttersäure*, farblose, quadratische Tafeln roin, sll. in Ä., A., Chlf., Bzl., Smp. 66,5 bis 67,5°. *m-Kresoxy-α-ansäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{745}$ 265 bis 266°. *m-Kresoxy-ansäure*, farblose, oft sternförmig gelagerte Prismen aus Ligroin, bis 63,5°. *p-Kresoxy-α-propionsäure-Äthylester*, farbloses Öl, 255 bis 256°, $Sdp._{33}$ 150 bis 151°, $D.^{19}_{4} = 1{,}043$. *p-Kresoxy-äure*, weiße, lange, glänzende Nadeln, Smp. 100 bis 101°. *xy-α-buttersäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{743}$ 266,5°. *p-Kresoxy-ure*, farblose Nädelchen und Stäbchen aus Ligroin, Smp. 63 bis *Kresoxy-α-isobuttersäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{760}$ 254 bis dp.$_{39}$ 150°, $D.^{19}_{4}$ 1,032. *p-Kresoxyisobuttersäure*, große, dicke, nd achtseitige Tafeln aus Ligroin, Smp. 71 bis 72°. *α-Kresoxy-riansäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{760}$ 265 bis 271°, $Sdp._{55}$ 148°. *p-Kresoxyisovaleriansäure*, farblose, viereckige Tafeln aus Smp. 81 bis 82°. *Wt.*

lle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von n-kresol. [D. R.-P. Nr. 106504] [1]). — Man erhält *Trijod-* (Smp. 121,5°) durch Einw. von Jod in Lsg. oder Jodverbb. er Jod freimachenden Substanz auf eine Lsg. von m-Kresol in uge. *Oett.*

Auwers. Über eine Atomwanderung [2]). — Bei der Einw. von Basen ylverbb. von nebenstehendem Schema erfolgt vielfach neben dem des Halogenatoms durch den Rest der Base ein t des Acetyls vom O an den N. So entsteht z. B. in und der Acetylverb. des *Dibrom-o-oxybenzyl-* in Bzl.-Lsg. das *Dibrom-o-oxybenzylacetanilid*, $_2NBr_2$, Smp. 152°. Diese Atomwanderung findet o-Oxybenzylverbb. statt, primäre aromatische Amine scheinen mäßig hervorzurufen. *Se.*

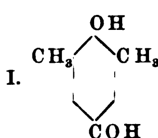


A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLV. Natrium-te und α-Bromfettsäureester [3]). — Vf. untersuchte den quanti-Verlauf der Umsetzung von *o,m,p-Xylenol* mit α-Brompropion-hylester, α-Brombuttersäure-Äthylester, α-Bromisobuttersäure-er und α-Bromisovaleriansäure-Äthylester. *o-Xylenol*, Smp. 66,5 . *o-Xylen-α-oxypropionsäure-Äthylester*, $(CH_3)_2C_6H_3OCH(CH_3)$ H_5, schwach gelblich gefärbtes Öl, $Sdp._{773}$ 268 bis 273°. *o-Xylen-pionsäure*, rechtwinkelige, fast farblose, zu Büscheln vereinigte,

atentbl. 21, 29. — [2]) Ber. 33, 1923—1924. — [3]) Daselbst, S. 1261—1269.

längliche Stäbchen und Blättchen aus einem Gemisch von Ä. u Smp. 85 bis 88°. *o-Xylen-α-oxybuttersäure-Äthylester*, (CH_3) $(C_2H_5)COOC_2H_5$, gelbliches Öl, $Sdp._{778}$ 275 bis 280°. *o-X buttersäure*, farblose, zu Warzen angeordnete Nadeln aus Smp. 73 bis 76°. *o-Xylen-α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, (CH $(CH_3)_2COOC_2H_5$, schwach gelblich gefärbte Fl., $Sdp._{774}$ 26 *o-Xylen-α-oxyisobuttersäure*, sehr schwach gelblich gefärbte große Kristalle aus Ligroin, Smp. 90,5°. *o-Xylen-α-oxyisova Äthylester*, $(CH_3)_2C_6H_3OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5$, farbloses Öl, bis 283°. *o-Xylen-α-oxyisovaleriansäure*, sternförmig angeo men aus Ligroin, sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Smp. 49,5 bis 52°. Sdp. 209 bis 211°. *m-Xylen-α-oxypropionsäure-Äthylester*, Sd m-Xylen-α-oxypropionsäure, farblose, büschelförmig angeor chen und Säulen, ll. in A., Ä., Chlf., CS_2, Smp. 82 bis 87,5° *α-oxybuttersäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{769}$ 267 bis 271 *α-oxybuttersäure*, weiche, farblose Nädelchen aus Ä.-Ligroin bis 65,3°. *m-Xylen-α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, farblose nach Zwiebeln riechendes Öl, $Sdp._{769}$ 255 bis 258°. *m-Xyl buttersäure*, gelbes Öl. *m-Xylen-α-oxyisovaleriansäure-Äthy* loses Öl, $Sdp._{769}$ 267 bis 274°. *m-Xylen-α-oxyisovaleriansäure* zähes Öl, $Sdp._{42}$ 213°. *p-Xylenol*, Smp. 74 bis 75°. *p-X propionsäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{782}$ 259°. *p-Xylen-α- säure*, viereckige Säulen und Tafeln aus Ligroin, oder auch lose Nädelchen, Smp. 105 bis 106,5°. *p-Xylen-α-oxybuttersäur* farbloses, nach ranziger Butter riechendes Öl, $Sdp._{765}$ 26 *p-Xylen-α-oxybuttersäure*, aus weichen, farblosen Nädelchen Warzen aus Ä.-Ligroin, sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Smp. *p-Xylen-α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, farbloses Öl, $Sdp._{767}$ 2 p-Xylen-α-oxybuttersäure, sehr schöne, viereckige Tafeln aus Smp. 114°. *p-Xylen-α-oxyisovaleriansäure-Äthylester*, f $Sdp._{769}$ 270°. *p-Xylen-α-oxyisovaleriansäure*, hellgelb gefärbt

Johannes Thiele und Heinrich Eichwede. Übe wirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole [1]). — *Mesitol* (Smp. 69°) in konz. alkoh. Lsg. nach Zusatz von Ät lose verschlossenen Gefäße 12 bis 16 Stdn. stehen, gibt dan und kühlt stark ab, so erhält man den *p-Oxymesitylenaldehyd*,



in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen, bis 114°; ll. in heißem W., schwer in kalt gelber Farbe und schwach saurer Rk., ll. in essig, schwer l. in Ä. *Triacetat*, $C_6H_2(CH_3$ $.CH(OCOCH_3)_2$, entsteht beim Erwärmen säureanhydrid unter Zusatz von einem Trop Große, stark lichtbrechende Kristalle (aus Methylalkohol), *Benzoat*, $C_6H_2(CH_3)_2COH(OCOC_6H_5)$, nach Schotten-Ba halten, kompakte, bei 105° schm. Kristalle (aus Ligroin). *azon*, $C_{15}H_{16}ON_2$, kristallinisches, bei 143° schm. Pulver. *Phe des Benzoats*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$, farblose, bei 184° schm. Nade *mesitylenaldoxim*, $C_9H_{11}O_2N$, farblose, bei 169,5° schm. Nad

[1]) Ann. Chem. **311**, 363—379.

sigäther). *Chlorhydrat des Oxims*, $C_9H_{11}O_2N.HCl$, weißer, kri-scher Niederschlag, der bei 157° unter Zers. schm. *Diacetylverb. ims*, $CH_3CO.ON:CH.C_6H_2(CH_3)_2OCOCH_3$, Kristalle (aus CS_2), 13°, entsteht, wenn man das Oxim mit Essigsäureanhydrid, dem pfen H_2SO_4 zugesetzt ist, übergießt und das Prod. mit W. aus-Kocht man das Oxim mit Essigsäureanhydrid, so resultiert das *des p-Oxymesitylensäurenitrils*, $C_6H_2(CH_3)_2(OCOCH_3)CN$, feine Nadeln, Smp. 98°. Hieraus erhält man mit alkoh. KOH das *esitylensäurenitril*, C_9H_9ON, glänzende Nadeln, Smp. 126°, aus Bzl. isiert, Smp. 111,5° (benzolhaltig). Kochen mit verd. Säuren oder n verseift das Nitril nicht. Leitet man in die kochende, absolut Lsg. des Nitrils HCl-Gas, so erhält man das *Chlorhydrat des p-Oxy-ensäureimidoäthers*, $C_{11}H_{15}O_2N.HCl$, weißes, in kaltem W. schwer l. Aus der wäss. Lsg. des Chlorhydrats fällt CH_3COONa den *freien ther*, $C_6H_2(CH_3)_2(OH).C(NH)OC_2H_5$, bei 144° unter Zers. schm. e (aus Bzl.). Beim Kochen mit verd. NaOH liefert der Imidoäther das gliche, bei 126° schm. Nitril. Kocht man den Imidoäther mit konz. der schm. vorsichtig bis zum Aufhören der NH_3-Entw., so gelangt r *p-Oxymesitylensäure*, $C_9H_{10}O_3$, Kristalle (aus W.), Smp. 218° .). *Äthylnitrit und gebromte Phenole.* Läßt man *Tribromphenol* in koh. Lsg. mit $NO_2C_2H_5$ einige Tage stehen, so erhält man *o-p-Di-nitrophenol*, $C_6H_3O_3NBr_2$, Kristalle, Smp. 117,5°. Hieraus erhält cht durch Reduktion mit konz. $SnCl_2$-Eisessiglsg. das schon be-*4,6-Dibrom-2-amidophenol*, $C_6H_5ONBr_2$, lange, etwas gelbgrün e, bei 99° schm. Nadeln. (Hölz gibt Smp. 91 bis 92° an.) Aus . des Chlorhydrats fällt H_2SO_4 das *Sulfat*, $(C_6H_5Br_2NO)_2H_2SO_4$, en. Einw. von $NO_2C_2H_5$ auf *o-Dibrom-p-kresol* führt zum *o-Nitro-p-kresol*, $C_6H_2(CH_3)(OH)(NO_2)Br$, lange, gelbe Nadeln, Smp. 69°, t auch durch Einw. von Br auf o-Nitro-p-kresol. In Eisessiglsg. mit efert Nitrobrom-p-kresol das *o-Amido-o-brom-p-kresol*, C_7H_8ONBr, , bei 93° schm. Nadeln. *Chlorhydrat*, $C_7H_8ONBr.HCl$, dünne, de, bei 240 bis 250° sich schwärzende Blättchen. *o-Nitro-p-brom-*, $C_7H_6O_3NBr$, (lange gelbe Nadeln, Smp. 88°, schon bekannt), aus o-p-Dibrom-o-kresol und $NO_2C_2H_5$. Vff. haben schließlich e Einw. von $NO_2C_2H_5$ auf *p-Brom-β-kresotinsäure*, $C_6H_2Br(OH)$ OOH, studiert. Diese Säure erhält man aus *β*-Kresotinsäure, an deren Eisessiglsg. nach Zusatz von etwas Fe-Pulver mit Br lt. Weiße, bei 231 bis 232° unter Zers. schm. Nadeln (aus Bzl. g-Ä.). *Methylester*, $C_9H_9O_3Br$, weiße, bei 109° schm. Nadeln. *er*, $C_{10}H_{11}O_3Br$, bei 75° schm. Nadeln. Bei mehrwöchentlicher on $NO_2C_2H_5$ auf obige Bromkresotinsäure erhält man das bei m. *p-Brom-o-nitro-o-kresol*, $C_7H_6O_3NBr$. *Tr.*

A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLVI. Carvacrol-, -, Pseudocumenol-Natrium und *α*-Bromfettsäureester [1]). — Vf. te den quantitativen Verlauf der Umsetzung zwischen *Carvacrol-*, - und *Pseudocumenol-Natrium* und *α*-Brompropionsäure-Äthyl- -Brombuttersäure-Äthylester, *α*-Bromisobuttersäure-Äthylester Bromisovaleriansäure-Äthylester. *Carvacrol*, Sdp.$_{754}$ 231 bis

---

Ber. 33, 1269—1277.

232°. *α-Carvacroxypropionsäure-Äthylester*, $\underset{[1]}{(CH_3)}\underset{[4]}{(C_3H_7)}C_6H_3$ [2
$COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp.$_{751}$ 277 bis 279°. *α-Carvacroxypr*
farblose Stäbchen aus Ä.-Ligroin, Smp. 81,5 bis 82,5°. *α-C*
buttersäure-Äthylester, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OCH(C_2H_5)COOC$
loses Öl von zwiebelähnlichem Geruch, Sdp.$_{751}$ 283 bis 286
vacroxybuttersäure, farblose Kristalle, Smp. 42,5 bis 43,5°, Sd
225°. *α-Carvacroxyisobuttersäure-Äthylester*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H$
$COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp.$_{751}$ 264 bis 271°. *α-Carvacroxy*
ölige Fl., Sdp.$_{93}$ 190 bis 200°. *α-Carvacroxyisovaleriansäure*
$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5$, farbloses Öl, S
bis 292°. *α-Carvacroxyisovaleriansäure*, schwach gelblich ge
Sdp.$_{68}$ 226 bis 229°. *Thymol*, Smp. 51°. *α-Thymoxypropionsä*
ester, $\underset{[1]}{(CH_3)}\underset{[4]}{(C_3H_7)}\underset{[3]}{C_6H_3}OCH(CH_3)COOC_2H_5$, farbloses Öl, S
bis 272°. *α-Thymoxypropionsäure*, schöne, große, farblose,
oder triklinen System angehörende Tafeln aus Ä.-Ligroin,
bis 69°. *α-Thymoxybuttersäure-Äthylester*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3C$
$COOC_2H_5$, schwach gelb gefärbtes, nach ranziger Butter
Öl, Sdp.$_{773}$ 273 bis 278°. *α-Thymoxybuttersäure*, große, sehr
kline Kristalle von prismatischem Habitus aus Ä.-Ligroin, S
76,5°. *α-Thymoxyisobuttersäure-Äthylester*; $(CH_3)(C_3H_7)C_6H$
$COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp.$_{760}$ 258 bis 263°. *α-Thymoxyiso*
strahlig kristallinische Nadelaggregate, Smp. 69 bis 71°. *α*
isovaleriansäure-Äthylester, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OCH(i\text{-}C_3H_7)$
farbloses Öl, Sdp.$_{760}$ 275 bis 283°. *α-Thymoxyisovaleriansäu*
gefärbtes Öl, Sdp.$_{60}$ 228 bis 229°. *α-Pseudocumenoxypropions*
ester, $(CH_3)_3C_6H_2OCH(CH_3)COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp
149°. *α-Pseudocumenoxypropionsäure*, farblose Tafeln aus
Ä., Bzl., Chlf., schwer l. in W., Smp. 147°. Vf. zieht aus sei
suchungen folgende Schlüsse: Die Differenzen zwischen Pr
rest und Buttersäurerest fallen stets in die Versuchsfehlerg
Ausnahme von Carvacrol und p-Kresol. Der Zuwachs in
malen Kette äußert also nur einen geringen Einfluß. Die
zwischen Isobutter- und Isovaleriansäurerest fallen ebenfa
Grenzen der Versuchsfehler, mit Ausnahme von Carvacrol.
der Kettenzweige ist gegenüber den normalen Säureresten
am stärksten ist die Depression von Propion- zum Isobutt
beim Phenol, o-Kresol, m-Xylenol, Thymol; geringer beim
p-Kresol, Carvacrol und o-Xylenol; noch geringer natürlic
schon mit Propionsäureester schwerer verkettbaren Phen
p-Xylenol und dem Pseudocumenol. Bei den monoalkylierte
den Kresolen, scheint die Orthostellung keinen hindernden E
zuüben, dagegen drückt die Metastellung die Verkettung de
Ester, die Parastellung die aller vier Ester gegenüber d
substanz, dem Phenol, deutlich herunter. Die dialkylierte
verketten sich gleich dem Phenol oder besser (m-Xylenol,
als dasselbe, falls ein Alkyl in der Orthostellung steht.
p-Xylenol. Schlechter als Phenol verkettet sich noch o-
welchem die Meta- und Para-Stelle besetzt sind. Am ung
erweist sich das Trimethylphenol. Der erwähnte günsti

)rthoalkyls tritt hier ebensowenig zutage wie bei dem p-Xylenol, lem es zwei Substitutionsorte gemeinsam hat. *Wt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von ɔjodthymol. [D. R.-P. Nr. 107 509] [1]). — Ersetzt man im Verfahren Patentes Nr. 106 504 [2]) das m-Kresol durch Thymol, so erhält man bisher schwer zugänglich gewesene *Monojodthymol* in einfacher e. *Oett.*

Guido Maldotti. Über das Trinitrothymol und einige Derivate lben [3]). — Das Trinitrothymol hat Vf. aus *Dinitrothymol* (Smp. 55 6°) durch Behandlung mit rauchender HNO_3 in H_2SO_4-Lsg. be-. HNO_3 nimmt man etwas mehr, als theoretisch erforderlich ist. dem Abkühlen wird das Rk.-Prod. mit W. gefällt. Aus Bzl. er- man das *Trinitrothymol*, $C_6(C_3H_7)(CH_3)(OH)(NO_2)_3$, in gelben, ıatischen Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 111° schm. t wl. in kaltem W., ll. in A., Ä. und heißem W. Aus W. erhält es in citronengelben Blättchen. Beim Erhitzen auf 150° zers. es heftig wie Pikrinsäure, es reizt die Schleimhäute, hat einen bitteren ımack, färbt stark und gibt mit CNK eine intensiv rote Färbung. Bestimmung der NO_2-Gruppen nach Limpricht lieferte kein be- gendes Resultat, auch mißlang die N-Bestimmung nach Kjeldahl, ie Verb. durch H_2SO_4 nicht zers. wurde. *Benzoylverb.*, $C_6(C_3H_7)$)$(NO_2)_3O.COC_6H_5$, entsteht, wenn man mit C_6H_5COCl 2 Stdn. 160° bei einem Druck von 35 cm Hg erhitzt. Blaßgelbe, seide- ende Nadeln (aus A.), Smp. 140°, Sdp. 250° unter Zers. *Acetylverb.*, $_{10}O_7N_3(COCH_3)$, bildet sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 150°. Hellgelbe Schuppen (aus Bzl.), Smp. 135°. *Äthyläther*, $_{10}O_7N_3(C_2H_5)$, erhält man aus dem Ag-Salz, das über das NH_4- bereitet wird, beim Erhitzen mit C_2H_5J. Weiße, perlmutter- ende Schuppen (aus A.), Smp. 75°. *Phenylhydrazinsalz*, $C_{10}H_{11}O_7N_3$ $_3C_6H_5$, bildet sich bei Einw. von Phenylhydrazin auf das in Bzl. te Trinitrothymol. Gelbe Nadeln, die sich bei 145° zers. *Tr.*

J. Moschner. Zur Kenntnis des Hydrindens und über ein neues ydrinden [4]). — Vf. gelang es, aus den Laugen von der Pseudo- lsulfosäure ein 5(-6)-hydrindensulfosaures Na abzuscheiden, aus ıem er das *5(-6-)Oxyhydrinden* erhielt. Vf. schlägt nämlich zur rscheidung der isomeren Inden- bzw. Hydrindenderivate vor, die ɔme, mit dem CH_2 des Indens beginnend, der Reihe nach in der ung des Uhrzeigers mit den Zahlen 1 bis 7 in fortlaufender Reihen- zu bezeichnen. *5(-6)-hydrindensulfosaures Na*, $C_9H_9SO_3Na.3H_2O$, , dicke Säulen, mit 4 Moll. H_2O nadelförmige Kristalle. *Sulfamid*, e, weiße, glänzende Blättchen aus W., Smp. 135°. *Sulfonchlorid*, 47°. *Hydrinden*, C_9H_{10}, Sdp. 174 bis 175° (unkorr.). *5(-6)-Oxy- nden*, $C_9H_{10}O$, durch Eintragen des hydrindensulfosauren Na in KOH, schöne, weiße Nadeln aus P.Ä., sll. in A., Ä., Smp. 55°, $_{30}$ 255°. *5(-6)-Oxyhydrinden-Methyläther*, $C_9H_9OCH_3$, stark aro- ch riechende, lichtbrechende Fl., Sdp. 233 bis 234°, gibt bei der ation mit ganz verd. HNO_3 *4-Methoxyphtalsäure*, die durch Schmelzen

---

[1]) Patentbl. 21, 186. — [2]) Daselbst, S. 29; vgl. diesen JB., S. 1087. — zz. chim. ital. 30, II, 365—370. — [4]) Ber. 33, 737—744.

mit KOH in *4-Oxyphtalsäure* übergeführt wurde. *5(-6)-Oxyh*
Äthyläther, Sdp. 246°. Zum Vergleiche wurde noch die *4-Meth*
säure bzw. *4-Oxyphtalsäure* vom v-o-Xylenol bzw. a-o-Xylenol
dargestellt. *v-o-Xylenol-Methyläther*, $C_9H_{12}O$, kristallinische
in A., Ä., Bzl., Smp. 29°, Sdp. 199°, gab bei der Kalischmelz
phtalsäure. *v-o-Xylenol-Äthyläther*, Sdp. 207° (unkorr.). *a-o*
Methyläther, $C_9H_{12}O$, Sdp. 204 bis 205°. *a-o-Xylenol-Äthylä*
218°. *4-Methoxyphtalsäure*, durch Oxydation des a-o-Xylenol-Met
schm. unter Umwandlung in das Anhydrid bei 140 bis 146°,
Wiedererstarren bei 93°, gibt bei der Kalischmelze *4-Oxyphtalsä*

Julius Dünkelsbühler. Über Hydrinden [1]). — Veranl
eine Mitteilung von Moschner [2]) teilt Vf. kurz den bisher
Versuchen eingeschlagenen Weg mit. Die Alkalischmelze von *H*
sulfosaurem Na lieferte *Oxyhydrinden*, dessen Nitrierung zu *N*
oxyhydrinden, $C_9H_9NO_3$, führte, Öl, das aus A. bei 40° schm
bildet, ll. in A., Ä., Bzl. und P.Ä., unl. in W., mit Wasserdamp
Reduktion mit Sn und HCl gibt *Monoamidooxyhydrinden*,
farblose, glänzende Nadeln, Smp. 184° unter teilweiser Zers.
und sd. Bzl. Die Nitrierung von Hydrinden mit HNO_3 u
ergab kein brauchbares Resultat, während die Sulfurierung
lingt. Nitriert man mit konz. HNO_3 bei möglichst nieder
ratur, so gelingt die Nitrierung, und man gelangt zu einem Öl
ein Teil mit Wasserdampf flüchtig, ein anderer es nicht ist.

W. R. Orndorff und D. A. Morton. Anethol und
meren. [II. Abhandlung] [3]). — Das benutzte *Anethol* [4]) war du
und Kristallisation vollständig gereinigt, Smp. 22,5°, $Sdp._{731}$ 2
starrungspunkt 21,4°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln,
wöhnlichem A. Eine konz. Lsg. von J in Aceton, auch J alle
polymerisierend unter Bildung des polymeren *Anisoins*. E
alkoh. Lsg. von J hat diese Wirkung nicht. Beim Einleiten
in Anethol entsteht *Anetholhydrochlorid*, $C_{10}H_{12}O.HCl$ [5]). M
säure bildet Anethol ein unbeständiges Pikrat, Smp. 70° [6]), mi
Verbb.: ein *Anetholdibromid*, Smp. 63 bis 64° [7]), und ein *Monobro*
dibromid, Smp. 102° [8]). Bei Einw. von N_2O_3 entsteht *Aneth*
anhydrid, Smp. 98° [9]), und *Anetholnitrosit*, Smp. 130° [10]). Mit
chlorid entsteht *Anetholnitrosochlorid*, Smp. etwa 123° (zers.
selben Verbb. lassen sich auch aus dem sog. *flüssigen M*
(erhalten durch Dest. von Anisoin) gewinnen, welches sich ph
und chemisch dem Anethol gleich verhält. Der bisher ange
niedrigere Smp., sowie der Geruch des flüssigen Metanethols r
der Anwesenheit des bei der Dest. von Anisoin sich mit
p-Kresolmethyläthers her, von dem es sehr schwer zu befrei
Ein *Alkoholadditionsprod. des Anethols*, $C_{10}H_{12}O.C_2H_5OH$, en

---

[1]) Ber. 33, 2895—2897. — [2]) Daselbst, S. 737; vgl. vorstehend
— [3]) Amer. Chem. J. 23, 181—202. — [4]) JB. f. 1897, S. 1902; An
J. 19, 845. — [5]) Ann. chim. phys. [1] 13, 282 (1820); daselbst
(1841). — [6]) Gazz. chim. ital. 24, 432. — [7]) Ann. Chem. Pharm.,
8, 87; JB. f. 1870, S. 546. — [8]) J. pr. Chem. [2] 51, 424; 52,
1895, S. 1635. — [9]) Gazz. chim. ital. 21, 183; JB. f. 1891, S. 1405.
11, 1511; JB. f. 1878, S. 329.

z eines geringen Überschusses von alkoh. KOH zu Anetholhydro-
d neben Isoanethol und festem Metanethol, es zers. sich beim Er-
auf 225 bis 230° wieder in Anethol und A. *Anetholhydrobromid*
sich beim Einleiten von trockenem HBr in Anethol als schweres
Wird Anethol in konz. H_2SO_4 gelöst, die Lsg. mit W. verd. und
aO neutralisiert, so entsteht ein *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}OSO_3)_2Ca$. Bei
eduktion von Anethol mit Na bildet sich *p-Propylanisol*, $C_6H_4(C_3H_7)$
$_3$), $Sdp._{728}$ 212,5 bis 213,5°. — Als Prod. bei der Dest. von Anisoin
int *p-Kresolmethyläther*, $C_6H_4(CH_3)(OCH_3)$, wahrscheinlich durch
der Hitze auf Anethol entstehend. Zur Darst. von *Anisoin* sättigt
m besten eine Lsg. von Anethol in Aceton mit J, erhitzt einige
en zum Kochen und red. das überschüssige J durch Zn-Staub.
ntstandene Anisoin wird durch A. als weißes Pulver gefällt. *Se.*

. Bougault. Oxydation des Anethols und analoger Körper (Iso-
, Isoapiol, Isomethyleugenol usw.), die eine Propenylseitenkette
lten [1]). — Die Oxydation vollzieht sich bei Einw. von J und gelbem
in alkoh. Lsg. nach der Gleichung: $C_{10}H_{12}O + HgO + J_2 = HgJ_2$
$H_{12}O_2$. Der so aus *Anethol* erhaltene *Aldehyd*, $CH_3O.C_6H_4.C_2H_4$
, ist eine farblose, geruchlose Fl. vom Sdp. 252 bis 254°, die mit
rdampf leicht flüchtig ist. Er ist in W. fast unl., wl. in P.Ä., l.
Ä. und Chlf. Durch alkalisches Ag_2O wird der Aldehyd zu der
$CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.COOH$, oxydiert, die bei 57° schm., in kaltem
hr wl., in warmem W. wl., in A. und Ä. ll. ist und bei weiterer
tion *Anissäure* liefert. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in
— Die aus Isosafrol, Isomethyleugenol und Isoapiol in analoger
erhaltenen Aldehyde haben dem eben beschriebenen analoge Eigen-
en und liefern bei der Oxydation mit Ag_2O die entsprechenden
n. Die *Säure* $C_{10}H_{10}O_4$, aus Isosafrol, schm. bei 80°, die *Säure*
$_4O_4$, aus Isomethyleugenol, bei 60°, die *Säure* $C_{12}H_{14}O_6$, aus Iso-
bei 97°. *Se.*

I. B. Hill. Notiz über 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-
ophenol [2]). — *2,6-Diphenyl-4-nitrophenol*, $C_{18}H_{13}NO_3$, entsteht
Einw. von *Nitromalonsäurealdehyd* auf *Dibenzylketon* in alkalischer
Farblose Prismen aus A., Smp. 135 bis 136° (korr.). Bei der
nsation von Nitromalonsäurealdehyd mit Benzylmethylketon bildet
-Phenyl-4-nitrophenol, $C_{12}H_9NO_3$, gelbe Nadeln, Smp. 125 bis 126°
. *Se.*

R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow. Synthetische Ver-
in der Phenanthrenreihe; Synthese von (1)- und (3)-Methoxy-
nthren [3]). — Durch Verallgemeinerung der von Pschorr [4]) auf-
denen Synthese des Phenanthrens stellten Vff., ausgehend von
robenzaldehyd und o- und p-Methoxyphenylessigsäure, *(1)*- und
Methoxyphenanthren dar. Die p-Methoxyphenylessigsäure wurde
enzylcyanid, die o-Methoxyphenylessigsäure aus Saligenin erhalten.
Säuren wurden mit o-Nitrobenzaldehyd kondensiert und analog
ynthese des Stammkohlenwasserstoffs in *(1)*- und *(3)-Methoxy-*
nthren übergeführt. Bei der Oxydation mit CrO_3 gab das *(3)-Meth-*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 760—762. — [2]) Ber. 33, 1241—1242. —
elbst, S. 162—175. — [4]) Ber. 29, 496; JB. f. 1896, S. 1055 ff.

oxyphenanthren ein *(3)-Methoxyphenanthrenchinon*, das *(1)*
phenanthren dagegen nur amorphe Prodd. *Saligeninmethyläth*
$(CH_2OH)(OCH_3)$.1.2, durch Einw. von Jodmethyl auf Saligen
12 %iger methylalkoh. KOH bei Zimmertemperatur, Sdp. 24
o-Methoxybenzylmethyläther, $C_6H_4(CH_2OCH_3)(OCH_3)$.1.2,
hitzen von Saligenin mit der berechneten Menge Jodmethyl u
alkoh. KOH, farbloses, eigentümlich riechendes Öl, Sdp. 229
o-Methoxybenzylchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)(OCH_3)$.1.2, aus Saligen
äther mit HCl-Gas, farbloses Öl, $Sdp._{11}$ 110 bis 112°, sechsseiti
Smp. 29 bis 30°. *o-Methoxybenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2CN)(OCH_3)$
Chlorid in alkoh. Lsg. mit KCN, lange, dünne Prismen, Smp.
141 bis 143°. *o-Methoxyphenylessigsäure*, $C_6H_4(CH_2COOH)(O$
durch Verseifung des Cyanids mit 15 %iger alkoh. KOH
flache Spieße aus W., sehr ll. in A., Ä., Chlf. und w. Bzl., s
P.Ä., Smp. 124°. *o-Methoxybenzyläthyläther*, $C_6H_4(CH_2OC_2H$
Nebenprod. bei der Darst. des Cyanids, farblose, stark lichtbre
$Sdp._{754}$ 230 bis 232°. *(α)o-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäure*,
.CH:C(COOH)$(C_6H_4OCH_3)$, mittels o-Nitrobenzaldehyds in
Essigsäureanhydrid, schwach gelb gefärbte, beiderseitig z
Täfelchen aus sd. A., fast unl. in W., unl. in P.Ä.; Smp
220° (korr.); *Ag-Salz*, farblose Nädelchen; *Ba-Salz*, farblo
minöser Niederschlag; *Pt-Doppelsalz*, hellgelbe Nadeln; *Ferri*
braune, flache Nadeln. *(α)o-Methoxyphenyl-o-aminozimtsä*
.C_6H_4.CH:C(COOH)$(C_6H_4OCH_3)$, durch Reduktion der
säure mit einer Lsg. von Eisenvitriol in konz. NH_3, sch
gefärbte, beiderseitig zugespitzte Prismen aus A.; ll. in A., Bzl.
fast unl. in W.; unl. in P.Ä.; Smp. 169° (korr.). *Ba-Salz*,
kristallinischer Niederschlag; *Pb-Salz*, amorpher Niederschlag
lange, sternförmig gruppierte grünliche Nadeln; *Pikrat*, k
geordnete Aggregate kleiner Nädelchen. *4-Methoxyphenanthr*
bonsäure, $C_{16}H_{12}O_3$, durch Diazotieren der Aminosäure und
Diazoverb. mit mol. Cu [1]), glänzende, schwach gelb gefärbte
aus A.; schwer l. in P.Ä. und W.; Smp. 215° (korr.). *Ba-Salz*,
ziemlich ll. in W.; *Ag-Salz* und *Pb-Salz*, farblose, feine Nädel
Salz, grünliche Nadeln; *Pt-Doppelsalz*, schwach gelbe Nadeln
gelbe, flache Nadeln. *1-Methoxyphenanthren*, $C_{15}H_{12}O$, durc
tung von CO_2 aus der Carbonsäure durch Dest. derselben
bis 200 mm Druck, lange, verfilzte, seideglänzende Nadeln aus
l. in W., Smp. 105 bis 106°. *Pikrat*, $C_{15}H_{12}O.C_6H_3N_3O_7$, büsc
Aggregate langer, gelbroter Nadeln aus A., Smp. 153° (korr.).
benzylcyanid, $C_6H_4(CH_2CN)(NO_2)$.1.4, aus Benzylcyanid mi
der HNO_3, D. 1,52, Smp. 117°. *p-Aminobenzylcyanid*, C_6H
(NH_2).1.4, durch Reduktion der Nitroverb. in alkoh. Lsg. m
rauchender HCl, glänzende Blättchen aus verd. A., Smp. 46
benzylcyanid, $C_6H_4(CH_2CN)(OH)$, aus der Aminoverb. in H
mit $NaNO_2$, Smp. 70°. *p-Methoxybenzylcyanid*, $C_6H_4(CH_2CN)($
dem Oxycyanid mit Jodmethyl und methylalkoh. KOH, Öl, Sdp
285 und 290°. *p-Methoxyphenylessigsäure*, durch Verseifen de

[1]) Gattermann, Ber. 23, 1218; JB. f. 1890, S. 1055.

oh. KOH, glänzende, farblose Schuppen, Smp. 86°. *Methylester*, O_3, farblose, angenehm riechende Fl., $Sdp._{760}$ 260 bis 263°, $Sdp._{23}$ 157°. *(α)p-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäure*, $C_{16}H_{13}NO_5$, mittels benzaldehyds, kurze Prismen aus Toluol, goldglänzende Blättchen ll. in Ä., Chlf., Bzl., sd. A., fast unl. in W., Smp. 177° (korr.) ers. *Ca-Salz*, Nadeln. *Hg-Salz*, Blättchen. *(α)p-Methoxyphenyl-zimtsäure*, $C_{16}H_{15}NO_3$, existiert in einer gelben und einer farb-odifikation, sie bildet entweder lange, gelbe Spieße oder farblose, Kriställchen aus A., ll. in sd. A., ziemlich ll. in Chlf., ziemlich l. in Ä., so gut wie unl. in W., Smp. 149° (korr.). *Cu-Salz*, kleine n; *Pt-Doppelsalz*, gelbe Nadeln; *HCl-Salz*, seideglänzende Nadeln; zu Garben gruppierte Spieße; *Nitrat*, feine, verfilzte Nadeln; Blättchen. *3-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure*, $C_{14}H_8(COOH)$), fast farblose, glänzende Nadeln aus A., ll. in sd. A. und Chlf., wie unl. in W., Smp. 239° (korr.). *3-Methoxyphenanthren*, $C_{14}H_9$, durch Schmelzen der Säure bei Luftdruck und darauffolgende n Vakuum, glänzende Blättchen aus verd. A., Smp. 63°. *Pikrat*, deln, Smp. 124,5° (korr.). *3-Methoxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_2$), orangefarbene Nädelchen aus A., Smp. 208° (korr.). *Wt.*

Pschorr und B. Jaeckel. Synthese von 4-Oxyphenanthren. teilung über synthetische Versuche der Phenanthrenreihe] [1]). — rch Kondensation von 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit phenyl-urem Natrium entstehende *(α)-Phenyl-2-nitro-3-methoxyzimtsäure* urch Reduktion mit Eisensulfat und NH_3 in die entsprechende *säure* und diese über die Diazoverb. in die *4-Methoxyphenanthren-onsäure* übergeführt, welche bei der Dest. im Vakuum in CO_2 *Methoxyphenanthren* gespalten wird. *(α)-Phenyl-2-nitro-3-meth-tsäure*, $C_6H_3[CH:C(COOH).C_6H_5(NO_2)(OCH_3)]$, fast farblose en aus verd. A., ll. in A., Aceton, Chlf., Eisessig, schwer l. in Ä., . in W., unl. in Ligroin, Smp. 226 bis 227° (korr.). *Ca-* und *Ba-* rblose Nadeln; *Hg-Salz*, kurze, farblose Stäbchen; *Cu-Salz*, hell-Nadeln; *Pt-Doppelsalz*, gelbe Nadeln. *(α)-Phenyl-2-amino-3-meth-tsäure*, $C_6H_3[CH:C(COOH).C_6H_5(NH_2)(OCH_3)]$, citronengelbe, e Nadeln, kaum l. in W., P.Ä., Ligroin, Smp. 208 bis 209° (korr.). *alz*, farblose Stäbchen; *Ca-* und *Ag-Salz*, farblose, in W. schwer l. *4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_3$, feine Nadeln luol, ll. in Aceton, schwer l. in A., Ä., Eisessig, Toluol, kaum l. und Ligroin, Smp. 224° (korr.). *4-Methoxyphenanthren*, $C_{15}H_{12}O$, nde Blättchen aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Ligroin, . in W., Smp. 68°. *Pikrat*, $C_{15}H_{12}O.C_6H_3N_3O_7$, rote Nadeln, 87 bis 188° (korr.). *4-Acetoxyphenanthren*, $C_{16}H_{12}O_2$, durch Er-des 4-Methoxyphenanthrens mit rauchender HJ und Kochen des nit Essigsäureanhydrid, farblose Blättchen aus verd. A.; Smp. 58 . *4-Methoxydibromphenanthren*, $C_{15}H_{10}Br_2O$, mit Br. in Chlf.- ast farblose Nadeln, Smp. 152° (korr.). *4-Methoxydibromphen-chinon*, $C_{15}H_8Br_2O_3$, mittels CrO_3 in Eisessiglsg.; rötlich gelbe, 160° schm. Nadeln. *Wt.*

---

[1]) Ber. 33, 1826—1829.

Aminophenole.

Raphael Meldola und Elkan Wechsler. Die Nitr Acetamino-o-phenylacetat (Diacetyl-o-aminophenol [1]). — Bein von Diacetyl-o-aminophenol entsteht direkt *2-Acetamino-4 phenol*, lange Nadeln, Smp. 201°. Aus dieser Dinitroverb. beim Kochen mit NaOH Pikraminsäure.

James H. Ransom. Über die molekulare Umlagerung vo phenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan [2]). — Das be duktion von o-Nitrophenyläthylcarbonat mit Sn und konz. Kälte durch Umlagerung aus dem zuerst entstehenden o-Am äthylcarbonat erhaltene *o-Oxyphenylurethan*, $HOC_6H_4.NH.$ bildet ziemlich kurze, dicke Nadeln oder Platten vom Smp. 8 wärmt sich das Reaktionsgemisch, so bildet sich ein Gemeng phenylurethan und Carbonylaminophenol, Smp. 137°. Oxyphe ist l. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Lig ist es l. in kochendem W. und in kalten verd. Alkalien. *Benzoy urethan*, $C_6H_5.COO.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$, Smp. 75,5°, l. in A *o-aminophenol* [3]), $C_6H_5CONHC_6H_4OH$, Smp. 165 bis 167°, gestellt durch Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 2 Moll. phenol in äth. Lsg. Bei der trockenen Dest. von Benzoyloxyphe entsteht neben A. Benzoyläther, Carbonylaminophenol und aminophenol, Smp. 101 bis 103°, *Benzoylcarbonyl-o-aminoph* $.CON.C_6H_4OCO$, Smp. 174°. *m-Nitrobenzoyloxyphenylure* $.C_6H_4COOC_6H_4NHCOOC_2H_5$, erhalten aus Oxyphenylur m-Nitrobenzoylchlorid in alkalischer Lsg., Smp. 86,5°, l. in Bzl. Bei seiner trockenen Dest. bildet sich hauptsächlich *m-Nit o-aminophenol*, $C_6H_4(NO_2)C{=}NC_6H_4O$, identisch mit dem au phenol und m-Nitrobenzoylchlorid durch Erhitzen erhalten Smp. 207°, schwer l. in A. *m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol*, $.CONHC_6H_4OH$, erhalten aus o-Aminophenol und m-Ni chlorid in äth. Lsg., kristallisiert aus A. in kurzen, dicke Smp. 207°. *m-Nitrobenzoyl-o-aminophenolbenzoat*, $NO_2.C_6$ $.C_6H_4OCOC_6H_5$, lange, weiße Nadeln, Smp. 153°, l. in A. *o-aminophenol-m-nitrobenzoat*, $C_6H_5CO.NH.C_6H_4.OCOC_6$ halten aus Benzoyl-o-aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid, kurze, dicke Prismen. *Carbäthoxyaminophenolphenylcarbamat*, C dargestellt durch Einw. von Phenylisocyanat auf Oxyphenylu Ggw. von $AlCl_3$, Smp. 116 bis 118°. Besonders wichtig f klärung der Konstitution des Oxyphenylurethans und der Dia des o-Aminophenols ist die Untersuchung der entsprechende des o-Methylaminophenols. Versetzt man eine Lsg. von 1 in Methylalkohol mit Carbonylaminophenol, so bildet sich *methylaminophenol*, $CH_3NC_6H_4OCO$, Smp. 86°, welches bei

---

[1]) Chem. News 82, 254. — [2]) Amer. Chem. J. 23, 1—50. Chem. 210, 387; vgl. JB. f. 1881, S. 532.

onz. HCl im Rohr auf 180° *Methyl-o-aminophenol*, Smp. 88 bis
iefert. Beim Versetzen mit Benzoylchlorid bildet die Base *Benzoyl-*
l-o-aminophenol, $C_6H_5CON.CH_3.C_6H_4.OH$, Smp. 160 bis 162°.
us erhält man mit Äthylchlorformiat *Benzoylmethyl-o-aminophenyl-*
arbonat, $C_6H_5CON(CH_3).C_6H_4OCOOC_2H_5$, lange, seideartige Nadeln,
68°, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Ligroin. — *o-Oxyphenylmethyl-*
an (Äthyl-o-oxyphenylmethylcarbamat), $HOC_6H_4N(CH_3)COOC_2H_5$,
ht bei der Einw. von Äthylchlorformiat auf Methyl-o-aminophenol
. Lsg. als Öl vom Sdp.$_{18-20}$ 175 bis 180, das schwer zu einem
Prod. vom Smp. 53° erstarrt. Das entsprechende *Benzoyl-o-oxy-*
lmethylurethan, $C_{17}H_{17}NO_4$, Smp. 88 bis 90°, kristallisiert in fast
n, in organischen Fll. l. Nadeln. *m-Nitrobenzoylmethyl-o-amino-*
l, $HOC_6H_4N(CH_3)COC_6H_4NO_2$, wird erhalten aus Methyl-o-amino-
l und m-Nitrobenzoylchlorid, Smp. 105°, große, weiße Kristalle aus
enzoat, Smp. 141°. — *m-Nitrobenzoat des Benzoylmethyl-o-amino-*
ls, $NO_2.C_6H_4COO.C_6H_4N(CH_3)COC_6H_5$, Smp. 123,5°. *o-Meth-*
enylurethan (o-Anisidinurethan), $CH_3OC_6H_4NHCOOC_2H_5$, erhalten
nisidin und Äthylchlorformiat, farbloses Öl, Sdp.$_{26}$ 180 bis 182°.
iner Bromierung bildet sich ein Gemisch von *o-Methoxybromphenyl-*
urethan, $CH_3O.C_6H_3Br.NHCOOC_2H_5$, Smp. 102,5°, und einem
en Bromierungsprod. vom Smp. 252°. — Bei der Methylierung von
phenylurethan mit Diazomethan bildet sich *o-Methoxyphenyläthyl-*
an, $CH_3O.C_6H_4NH.COOC_2H_5$. — Um das bei der Reduktion von
rophenylcarbonat mit Sn und HCl sich bildende Zwischenprod.,
-Aminophenyläthylcarbonat, $H_2N.C_6H_4OCOOC_2H_5$, zu erhalten,
die Reduktion nahe bei 0° vorgenommen, das erhaltene weiße
r in KOH gelöst und die Lsg. mit Ä. ausgezogen werden. Man
so ein Öl, aus dem sich beim Durchleiten von trockenem HCl-
in weißer Niederschlag von salzsaurem *o-Aminophenyläthylcarbonat*
, der bei 150 bis 152° schm., in W. und A. l. ist und mit Na_2CO_3
ophenyläthylcarbonat als Öl liefert. Beim Kochen des salzsauren
mit W. entsteht Oxyphenylurethan, welches sich auch beim
n des Aminophenyläthylcarbonats über konz. H_2SO_4 bildet. Diese
ulare Umlagerung findet sehr leicht statt, so auch bei Zusatz von
misocyanat zu dem salzsauren Salz, ferner bei Zusatz von Benzoyl-
id. Während sich bei der Behandlung des salzsauren Amino-
yläthylcarbonats mit Salzsäure ein Gemisch von Oxyphenylurethan
Carbonylaminophenol bildet, liefert das Äthoxymethenyl-o-amino-
l, $O-C_6H_4N=C-OC_2H_5$ (ring closure O…C), mit HCl nur *Carbonylaminophenol*, Smp.
is 138°. — Bei der Reduktion von *p-Nitrophenylcarbonat*, Nadeln,
68°, mit Sn und HCl entsteht *p-Aminophenyläthylcarbonat*, H_2N
$_4OCOO.C_2H_5$, Smp. 36°, welches weder beim Stehen mit Salz-
, noch mit W., noch mit W. und A. in das entsprechende Urethan
wandelt werden kann. *Se.*

Albert Breitenstein. Über Kryofin[1]). — *Kryofin (Methyl-*
säurephenetidid), weißes Pulver, wl. in W., l. in A., Ä., Chlf.,
Verwendung als Antipyreticum und Analgeticum. *Se.*

[1]) Therap. Monatsh. 14, 137—139; Ref. Chem. Centr. 71, I, 872.

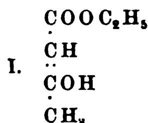
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafe Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwoll (D. R.-P. Nr. 111892][1]). — Durch Einw. noch eines Mol. *Din benzol* oder einer *Nitrochlorbenzolsulfosäure* auf die durch Kon gleicher Moll. Dinitrodichlorbenzol und *p-Amidophenol* bzw. *phenol-o-sulfosäure* erhältlichen Diphenylaminderivate erhält man *p-Phenoxy-o'-p'-dinitrodiphenylamine* bzw. deren Sulfosäuren $.C_6H_3NH.C_6H_4.O.C_6H_3(NO_2)_2$ oder $(NO_2)_2.C_6H_3NH.C_6H_3($ $.C_6H_3(NO_2)(SO_3H)$. Durch Erhitzen dieser Körper mit S und alkali auf 140 bis 180° erhält man ungebeizte Baumwolle grü färbende Farbstoffe. Die Färbungen sind außerordentlich beständ Säuren, Alkalien und Seifen. Beim Nachbehandeln mit Bichr H_2SO_4 erhält man schöne bläulichschwarze Töne von hervo Seifen-, Chlor- und Schwefelechtheit.

Naphtol.

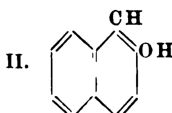
G. Bodländer. Über feste Lösungen[2]). — Vf. hatte f zeigt, daß die isomorphen Mischungen nicht als feste Lsgg. au seien und daß die bisher vorliegenden Untersuchungen über i Mischungen nicht zu Bestimmungen des Mol.-Gew. von Stoffen im sierten Zustande zu verwenden seien. In dieser Arbeit zeigt daß bei Lsgg. von *β-Naphtol* in *Naphtalin* die gefundene Schme erniedrigung sich nicht aus den Lösungsgesetzen ergibt, daß d für isomorphe Mischungen keine Geltung haben.

Mario Betti. Über die Addition von Aldehydammonia Naphtole[3]). — Durch Einw. von Anilin auf Benzalmalonsäurees Blank und Goldstein ein Additionsprod., $(C_2H_5OOC)_2CH.C$ NHC_6H_5, erhalten, welches auch direkt aus Benzalanilin un säurediäthylester sich bildet. Auch andere Substanzen, wie ester, Oxalessigester, Acetylbrenztraubensäure, Cinnamylbren säure, Diacetyl usw., können analoge Verbb. bilden. Sie reagier sie die Gruppen $CO.CH_2.CO$ oder $CH_2.CO.CO$ enthalten. form des Acetessigesters enthält nun ebenso wie *β*-Naphtol di $-CH=COH$ (I und II); es schien daher möglich, an das *β*-Napht wie an den Acetessigester aromatische Aldehydammoniakbas lagern. Das Experiment bestätigte diese Annahme. Bei den e Verbb. liegen aber nicht etwa Additionsverbb. von Phenolen un vor, denn mit sekundären Aminen erhält man z. B. keine Rk., Phenol weder mit Benzalanilin noch mit Benzal-*β*-naphtylamin

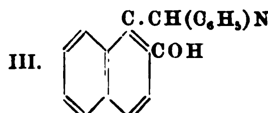
I. $COOC_2H_5$ / CH / COH / CH_3



II.



III.

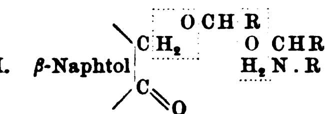


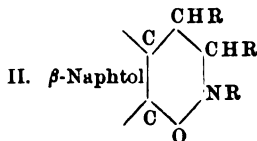
---

[1]) Patentbl. 21, 934. — [2]) Neues Jahrb. Mineral. 1899, II, S. 18
[3]) Gazz. chim. ital. 30, II, 301—309.

lanil-β-naphtol, $C_{23}H_{19}ON$ (III), entsteht, wenn äquimol. Mengen -Naphtol und Benzalanilin, in sehr wenig Benzin gelöst, einige bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben. Weiße, glänzende chen (aus A.), Smp. 170°, die durch verd. Säuren schon in der zers. werden, gegen Alkali aber widerstandsfähig sind. *m-Nitro-anil-β-naphtol*, $C_{23}H_{18}O_3N_2$, hellgelbes Kristallpulver (aus Benzin roin), Smp. 152°. *Benzal-β-naphtylamin-β-naphtol*, $C_{27}H_{21}ON$ $H_6(OH)CH(C_6H_5)NH.C_{10}H_7$, weißes, bei 175° schm. Kristall-. *Benzalanil-α-naphtol*, $C_{23}H_{19}ON = OH.C_{10}H_6.CH(C_6H_5)$ H_5, bildet sich analog der β-Verb. und liefert glänzende, dicke, 0° schm. Kristalle, die in sd. A. wenig l. sind, in Benzin sich leicht Durch Zufügen von Ligroin zur Benzinlsg. erhält man sie kristalli- Die beschriebenen Verbb. geben in alkoh. Lsg. mit wäss. $FeCl_3$ Färbung, während eine rotviolette Färbung entsteht, wenn man nzinlsg. eine äth. $FeCl_3$-Lsg. gibt. Die beschriebene Additions-eit tritt nur ein, wenn entweder die Gruppen $CO.CH_2.CO$ bzw. O.CO vorliegen oder eine CO-Gruppe an den negativen Naphtalin-bunden ist. Mit *Phenylessigsäure*, $C_6H_5CH_2COOH$, vereinigt sich lanilin nicht, auch nicht mit *o-Nitrophenol*. Pikrinsäure und Benzal-ergeben das *Pikrat des Benzalanilins*, $C_{19}H_{24}O_7N_4$ (Smp. 173°). In Lsg. gibt das Benzalanil-β-naphtol mit Phenylhydrazin wahrschein-s Hydrazon (Smp. 160°). *Tr.*

[M]ario Betti. Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β-Naphtol, yd und Ammoniak[1]). — Da β-Naphtol infolge der Gruppe —CH:COH tischen Aldehydammoniakverbb. gegenüber sich analog wie Acet-ter verhält, so versuchte Vf. gemäß der Synthese von Hantzsch Einw. von Aldehyd und Amin auf β-Naphtol zu Hydronaphto-nen zu gelangen. Hierbei hätten 2 Moll. Naphtol, 1 Mol. Aldehyd Mol. Amin unter Abspaltung von 3 Moll. H_2O reagieren müssen. x. erfolgte jedoch in anderem Sinne, indem z. B. 1 Mol. Naphtol, . Benzaldehyd und 1 Mol. Amin unter Abspaltung von 2 Moll. eagierten: $C_{10}H_8O + 2C_6H_5CHO + NH_3 = C_{24}H_{19}ON + 2H_2O$. bstanzen, welche man bei einer derartigen Rk. erhält, besitzen hohen Smp. und können ohne Zers. mit 25%iger alkoh. KOH werden, während Erhitzen mit HCl den Aldehyd abspaltet. Phenol, s COH, aber nicht CH mit der charakteristischen Eigenschaft des olkerns enthält, zeigt obige Rk. nicht, desgleichen nicht Malon-dessen CH_2 analoge Eigenschaften wie der des Acetessigesters H_3 reagiert wie ein primäres Amin, sekundäre Amine geben diese cht, Ketone können Aldehyde nicht ersetzen. Bei der genannten heint β-Naphtol in der Chinonform zu reagieren (I) und liefert azinderivat (II).





[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 310—316.

Aus *β-Naphtol*, *Benzaldehyd* und NH_3 erhält man in alkoh *Verb.* $C_{24}H_{19}ON$, weiße, lange Nadeln (aus A.), Smp. 150°. Lsg. wird durch wäss. $FeCl_3$-Lsg. nicht gefärbt, in Benzinlsg mit äth. $FeCl_3$-Lsg. eine rotviolette Färbung. Kochen mit 25 % verändert die Substanz nur wenig, geschmolzenes KOH zers NH_3-Entw. Längeres Erhitzen mit HCl gibt neben Benzald in weißen Nadeln kristallisierende Substanz, die noch näher werden muß. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sic 188 bis 189° schm. *Acetylverb.*, $C_{26}H_{21}O_2N$. Aus *β-Naph aldehyd* und *Anilin* erhält man die *Verb.* $C_{30}H_{23}ON$, weiße N Amylalkohol), die bei 160° beginnen sich gelb zu färben, bei 18 gelb sind und bei 200° schm. Die Benzinlsg. gibt mit äth. F Färbung, wird aber beim leichten Erwärmen rotviolett. Ei verb. konnte nicht dargestellt werden. Aus *β-Naphtol*, *Furfuro* entsteht die *Verb.* $C_{20}H_{15}O_3N$, weiße Nadeln, Smp. 115°. *Valeraldehyd* und NH_3 liefern die *Verb.* $C_{20}H_{27}ON$, lange, weiße, Nadeln, Smp. 92°.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLVII. naphtolate und α-Bromfettsäureester [1]). — Vf. studierte d tativen Verlauf der Umsetzung von *a*- und *β-Naphtolnatrium* m propionsäure-, α-Brombuttersäure-, α-Bromisobuttersäure- un isovaleriansäure-Äthylester. *α-Napht-α-oxypropionsäure*- $C_{10}H_7OCH(CH_3)COOC_2H_5$, hellgelbes Öl, $Sdp._{22}$ 205°, S *α-Naphtoxypropionsäure*, aus regelmäßig ausgebildeten fünf- u seitigen Blättchen bestehendes, weißes, kristallinisches Pulver unl. in kaltem W., l. in sd. W., A., Ä., Chlf., Bzl., Smp. 153°. *α-oxybuttersäure-Äthylester*, $C_{10}H_7OCH(C_2H_5)COOC_2H_5$, hel $Sdp._5$ 190 bis 194°, $D._4^{18,6} = 1,102$. *α-Naphtoxybuttersäure*, d zentrische oder verzweigte Nadelaggregate, Smp. 113 bis 114°. *α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, $C_{10}H_7OC(CH_3)_2COOC_2H_5$, gelb Öl, $Sdp._6$ 190 bis 193°. *α-Naphtoxyisobuttersäure*, farblose, kl Kristalle aus Ligroin und Chlf., Smp. 130 bis 131°. *α-Naph valeriansäure-Äthylester*, $C_{10}H_7OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5$, hel $Sdp._{10}$ 208°. *α-Naphtoxyisovaleriansäure*, etwas bräunlich Kristallwärzchen aus Ligroin, Smp. 89,5 bis 90,5°. *β-Nap propionsäure-Äthylester*, schöne, farblose, rhombische Kristalle. *oxypropionsäure*, farblose, große, monokline oder trikline Tafel l. in A. und Ä. in der Kälte, in W., Chlf., Bzl., Ligroin erst in Smp. 107 bis 108°. *β-Napht-α-oxybuttersäure-Äthylester*, hel $Sdp._{12}$ 200 bis 203°. *β-Naphtoxybuttersäure*, sternförmig Nadeln, Smp. 126,5°. *β-Napht-α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, Öl, $Sdp._6$ 195 bis 200°. *β-Naphtoxyisobuttersäure*, farblose, pr Tafeln aus Ä., l. in A., Ä., Chlf. und sd. Bzl., schwer in Li CS_2, Smp. 123°. *β-Napht-α-oxyisovaleriansäure-Äthylester*, hel Öl, $Sdp._{18}$ 212°. *β-Naphtoxyvaleriansäure*, zarte, feine, zu Bü einigte Nädelchen aus Ä.-Ligroin, Smp. 140°.

William A. Davis. Ätherifikation von Abkömml *β*-Naphtols [2]). — Die Ätherifikation der Abkömmlinge des *β*

---

[1]) Ber. 33, 1386—1392. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 33—45.

eht am besten durch Erhitzen derselben mit A. und H_2SO_4 in einem bade; das Maximum der Ätherbildung ist nach etwa 20 Stdn. er- Die Abkömmlinge des β-Naphtols werden nur zum geringen ätherifiziert, während sich bei β-Naphtol selbst eine fast quanti- Ausbeute erreichen läßt. Die meisten Versuche wurden mit 2 Tln. ol, 2 Tln. A. und 0,8 Tln. H_2SO_4 ausgeführt, das Reaktionsgemisch mit verd. Na_2CO_3-Lsg. schwach erwärmt, um es von unverändertem ol zu befreien. — *3-Brom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_6Br.OCH_3$, nt aus 3-Brom-2-naphtol und Methylalkohol, wl. in A., besser in thylacetat, Chlf. nnd Aceton, kleine weiße Nadeln vom Smp. 105° sigsäure. *1-Brom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_6Br.OCH_3$, erhalten g 1-Brom-2-naphtol, 2,7 g Jodmethyl und 1,4 g KOH, dünne, nde Blättchen vom Smp. 82,5° aus P.Ä. *1-Chlor-2-methoxy- lin*, $C_{10}H_6Cl.OCH_3$, dünne, farblose Platten vom Smp. 68°. — *ibrom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2.OCH_3$, Smp. 100°, kleine, rblose Blättchen. — *1-Chlor-3'-brom-2-methoxynaphtalin*, $C_{10}H_5ClBr$, dünne, farblose Blättchen vom Smp. 92,5° aus heißem A. — *m-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_6BrOC_2H_5$, bildet sich bei der Bro- g von β-Äthoxynaphtalin in Eisessiglsg. als farblose Blättchen mp. 66°. Beim Erhitzen von 5 g 3-Brom-2-naphtol mit 5 g A. g H_2SO_4 entsteht *3-Brom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_6Br.OC_2H_5$, 30°. — *Di-3'-brom-2-naphtyläther*, $C_{20}H_{12}OBr_2$, wird erhalten Kochen von 2 g *3'-Brom-2-naphtol* mit 30 g 50%iger H_2SO_4, e Platten vom Smp. 169° aus Eisessig. *1-Chlor-2-äthoxynaphtalin*, Cl.OC_2H_5, erhalten beim Erhitzen von 2 g 1-Chlor-2-naphtol mit Äthylbromid, 1 g KOH und 12 g A., schöne, farblose Blättchen mp. 58° aus A., ll. in Bzl., Chlf., Äthylacetat und Aceton. — *ibrom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2.OC_2H_5$, bildet sich am besten r Bromierung von β-Äthoxynaphtalin. Schöne, glänzende Nadeln, 94°. Beim Erhitzen von 1-Chlor-3'-brom-2-naphtol mit Äthyl- l, NaOH und A. entstehen dünne, farblose, glänzende Blättchen *Chlor-3'-brom-2-äthoxynaphtalin*, $C_{10}H_5ClBr.OC_2H_5$, Smp. 77,5°. *Brom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_6Br.OC_3H_7$, weiße, zusammen- e Nadeln vom Smp. 56° aus A. Diese enthalten Kristallalkohol, e beim Stehen an der Luft verlieren, der Smp. steigt dann auf — *1-Brom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_6Br.OC_3H_7$, wird am besten tellt durch Eintropfen einer Lsg. von Br in Eisessig in eine solche Propoxynaphtalin in Eisessig. Fast farblose kleine Flocken vom 5 bis 36° aus A. — *1,3'-Dibrom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2$ $_7$, Smp. 78°. — *1-Chlor-3'-brom-2-propoxynaphtalin*, $C_{10}H_5ClBr$ $_7$, aus 1-Chlor-3'-brom-2-naphtol und Propylbromid, große, fast e, dünne Platten vom Smp. 60,5° aus A. *Se.*

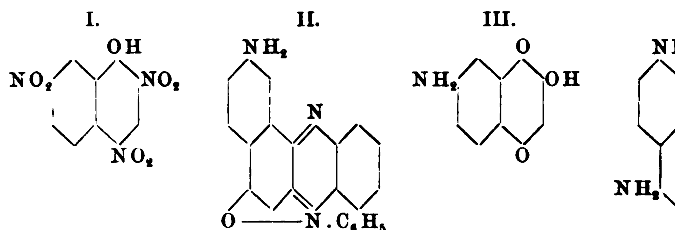
alle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von onaphtoldisulfosäuren aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. P. Nr. 113063][1]). — Bei Einw. von sehr verd. NaOH auf eine Lsg. α_4-dinitronaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosaurem Na erhält man bloß eine *nitronaphtoldisulfosäure*, welche durch Ansäuern und Aussalzen Cl oder KCl in Form des kristallisierten, gelblich gefärbten Na-

[1]) Patentbl. **21**, 1106.

oder K-Salzes ausfällt. Verwendet man hingegen konz. NaO stark konz. wäss. Lsg. der $\alpha_1\alpha_4$-Dinitro-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, ausschließlich *Dinitrosodioxynaphtalindisulfosäure*, welche dur von CO_2 in Form des in metallglänzenden Kristallen krista Trinatriumsalzes gefällt wird. Bei dazwischen liegenden Ko man beide Prodd.; die Trennung beider Säuren beruht a schiedenen Löslichkeit ihrer basischen Na-Salze.

Julius Schmidt. Über die Einwirkung von salpetrige α- und β-Naphtol[1]). — Gasförmige salpetrige Säure (aus HNO_3) wirkt auf eine mit Eis gekühlte Lsg. von α-Naphtol Bildung von *Dinitro-α-naphtol*[2]) ein. Gelb durchscheinen aus heißem Chlf., Smp. 134 bis 135°. Ebenso entsteht aus Säure und β-Naphtol *Dinitro-β-naphtol*[3]), kugelige Krista aus Chlf., Smp. 195° unter Braunfärbung.

F. Kehrmann und G. Steiner. Konstitution der Na säure vom Schmelzpunkt 145°[4]). — Es ist Vffn. gelungen, für *pikrinsäure* vom Smp. 145° festzustellen, daß NO_2 in 7 und steht, so daß dieser Säure die Formel I zukommt. Dies wi bewiesen, daß genannte Säure bei der Reduktion in Diaminona imid und dieses mit Na_2CO_3 in Aminooxynaphtochinon überge aber, mit o-Aminodiphenylamin kondensiert, das Aminorosin Dieses Rosindon erhält man aber auch aus 9-Aminophenyln azonium, es muß daher der Formel II entsprechen, während Aminooxynaphtochinon die Formel III zukommt. Ferner gib naphtochinonimid ein Diamino-β-naphtochinon, das mit o-Ami amin ein Aminorosindulin liefert, das auch bei Einw. von auf die Acetylverb. des 9-Aminophenylnaphtophenazonium Um das bei 145° schm. *Trinitro-α-naphtol* von der bei Naphtopikrinsäure zu trennen, benutzten Vff. das schwer l. erstgenannten Verb. Red. man das Trinitro-α-naphtol mit S so erhält man *2,7-Diamino-1,4-naphtochinonimid*[5]), $C_{10}H_4(O)($ Erhitzt man eine wäss. Suspension des Diaminoimids bis zu beendeter NH_3-Entw. zum Sieden, so gelangt man zu eine von *2,7-Diamino-α-naphtochinon* und *4,7-Diamino-β-na* deren Trennung durch wiederholtes Ausziehen mit kalter 10% gelingt. Hierbei bleibt das α-Chinon ungelöst, während da als tautomeres Aminooxynaphtochinonimid in Lsg. geht.



1) Ber. 33, 3244—3246. — 2) JB. f. 1869, S. 475; f. 1875
3) JB. f. 1870, S. 562; f. 1884, S. 1016. — 4) Ber. 33, 3285—3291. —
2423; vgl. JB. f. 1898, S. 1708.

reine α-Chinon, $C_{10}H_8N_2O_2$, bildet violettstichig schokoladenbraune, β-Chinon schwarzblaue, kleine Prismen. Unter Einhaltung bestimmter uchsbedingungen gehen die beiden genannten Chinone bei Einw. Alkalien oder verd. Säuren in *7-Amino-2-oxy-1,4-naphtochinon*, $_4O_2(NH_2)(OH)$, über. Dasselbe bildet braunrote Kriställchen und nit Zers.-Prodd. verunreinigt, von denen es durch Lösen in $NaHCO_3$ Wiederausfällen aus der Lsg. mit HCl befreit wird. Wird Diamino-inon, in HCl-haltigem W. gelöst, mit Phenyl-o-phenyldiaminchlor-at gemischt, so erhält man nach dem Erhitzen und der Entfernung Aminodiphenylamins das *Chlorid* des *9-Aminorosindulins* (IV) in n violettbrauner, feiner Nädelchen. Das *Monoacetylprod.*, $C_{24}H_{19}N_4OCl$, t braun schimmernde, dunkelrote Nadeln. *Bichromat*, $(C_{24}H_{19}N_4O)_2$ $)_7$, zinnoberrotes Pulver. Eine mit dem obigen Acetaminorosindulin-rid identische Verb. erhielten Vff. auch ausgehend vom 9-Acetamino-ylnaphtophenazoniumchlorid. *9-Aminorosindon* (II) erhält man beim rieren von 7-Amino-2-oxy-1,4-naphtochinon und o-Aminodiphenyl-. mit 80%iger Essigsäure. Das mit Essigsäureanhydrid bereitete *aminorosindon*, $C_{24}H_{17}N_3O_2$, bildet pfirsichblütrote Blättchen, Smp. 325 bis 335°. Die Identität der einesteils ausgehend von der bei schm. Naphtopikrinsäure, andererseits ausgehend von 7-Acetamino-phtochinon erhaltenen Azoniumkörper und deren Verschiedenheit von analogen Derivaten des 6-Acetamino-β-naphtochinons beweisen für bei 145° schm. Naphtopikrinsäure die Konstitution eines 2,4,7-Tri--1-naphtols. *Tr.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-en zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure. [D. R.-P. 12778][1]). — In den Chlornaphtylaminsulfosäuren wird bei gewisser ung der Gruppe durch die Alkalischmelze Cl gegen OH ausgetauscht; hält man beispielsweise aus α_1-Amido-α_4-chlornaphtalin-α_3-sulfosäure *$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure* des Patents Nr. 62289. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. ahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. R.-P. Nr. 113944 [2]). — Durch Erhitzen von $\alpha_1\alpha_4$-dinitronaphtalin-β_3-sulfosaurem Natrium mit Sulfitlsgg. (z. B. Natriumsulfit im Druck-el unter Umrühren auf 100 bis 150°) scheidet sich das saure Na-der *$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure* aus. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Dar-ung einer Nitroamidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 110369][3]). Nitriert man $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure in Lsg. von konz. O_4 bei 0 bis 5°, so erhält man wahrscheinlich die *α_4-Nitro-$\beta_1\beta_2$-onaphtol-β_3-sulfosäure.* Das neue Prod. kristallisiert in gelblichen oln, ist ziemlich l. in W. Die Salze sind ll. und werden aus ihren . durch NaCl leicht abgeschieden. Die Diazoverb. ist rot gefärbt ll. in W. *Oett.*

A. Eichengrün. Über Epicarpin[4]). — Unter diesem Namen ist ein Vf. und C. Thomae dargestelltes Naphtolderivat zu verstehen, das wei Handelssorten von den Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co. her-

[1]) Patentbl. **21**, 1106. — [2]) Daselbst, S. 1349. — [3]) Daselbst, S. 665. — arm. Centr.-H. **41**, 87—92.

gestellt wird und als Antiseptikum bei Hauterkrankungen Ve findet. Es kommt in Form wasserlöslicher Salze der *β-Oxyn oxy-m-toluylsäure*, $C_{18}H_{14}O_4 = COOH(OH).C_6H_3.CH_2.C_{10}H$ Anwendung. Das reine Epicarpin bildet farblose Nädelchen 199°, es ist eine starke Säure, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. inte mit konz. H_2SO_4 erhitzt, entsteht eine rotbraune Lsg. mit grüner Fluorescenz. Mit Chlf. und KOH erhält man beim eine gelbliche, später gelbgrün werdende Färbung. Epicarpi A., Ä. und Aceton, schwer l. in W., Bzl., Chlf., Alkalisalze sin In der Arbeit sind weitere Angaben über die therapeutische Ve dieses Prod. angeführt.

Phenole mit 2 und mehr At. Sauerstoff.

E. Richard. Über einige Wismutphenolverbindungen [1]). — und mehrwertigen Phenolen, bei denen die OH-Gruppen in Ort befindlich, reagiert BiOOH im Sinne folgender Gleichung: C $+ O:Bi.OH = C_6H_4O_2Bi.OH + H_2O$. Zur Ausführung d gießt man in eine Phenollsg. die Lsg. einer Bi-Verb. Gibt ma lauwarmen Lsg. von *Brenzkatechin* eine Lsg. von Wismutbrech so erhält man eine citronengelbe, in W., A. und Chlf. unl. *Verb* .BiOH, die durch H_2SO_4 zers. wird, HNO_3 wirkt auf dieselbe und oxydierend. Durch H_2S und Alkalisulfide wird die Verb gefärbt, verd. HCl löst sie. *Homobrenzkatechin*, *Pyrogallol* sow *säure* und deren Methylester verhalten sich Bi-Salzen gegen Brenzkatechin analog.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Be wendung der Halogensubstitutionsprodukte des Hydrochinon katechins und Pyrogallols als photographische Entwickler. [D 111798] [2]). — Die im Titel erwähnten Halogensubstitutionspro schneller und mit reicherer Durcharbeitung der Mitteltöne entw die Muttersubstanzen.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LII. De Brenzkatechins [3]). — Vf. bestimmte quantitativ den Verlauf setzung von Dinatriumbrenzkatechinat mit α-Brompropionsäure buttersäure-, α-Bromisobuttersäure- und α-Bromisovaleriansä ester. *Brenzkatechino-bi-α-oxypropionsäure-Äthylester*, $C_6H_4[O$ $COOC_2H_5]_2$, gelb gefärbtes Öl von zwiebelähnlichem Geruch, S

Brenzkatechin-α-oxypropionsäurelacton, $C_6H_4(-O-CH-CH_3$ Nebenprod. bei der Darst. des Esters, viereckige, farblose T Ligroin, Smp. 51 bis 51,5°, Sdp.₅ 130 bis 140°. Bei der des Esters erhält man ein Gemisch der beiden stereoisomer *katechino-bi-α-oxypropionsäuren*, welche durch fraktionierte Kris aus W. getrennt wurden. Die eine bildet schwer l., gut au bei 167 bis 168° schm. Tafeln, die andere leichter l., büschelf

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 145—148. — [2]) Patentbl. 21, 886. 33, 1668—1676.

nete, feine, bei 145,5 bis 146° schm. Nädelchen. *Brenzkatechino-bi-propionsäurediphenetidid*, $C_{28}H_{32}N_2O_6$, farblose, zarte Nädelchen aus eton, schwer l. in sd. Ä., ll. in sd. A. und Bzl., Smp. 186 bis 187°. *katechino-bi-α-oxypropionsäuremonophenetidid*, $C_{20}H_{23}NO_6$, große, usgebildete Prismen aus sd. W., Smp. 169 bis 170°. *Brenzkatechino-oxypropionsäurephenetidid*, $C_{17}H_{19}NO_4 . 2 H_2O$, viereckige Tafeln ., große Prismen aus W., Smp. 163,5°. *Brenzkatechino-bi-α-oxy-säure-Äthylester*, $C_6H_4[OCH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$, hellgelbes Öl von ndem Geruch, Sdp.$_{744}$ 290 bis 330°, Sdp.$_{18}$ 195 bis 225°, liefert bei rseifung nur eine ölige Säure. *Brenzkatechino-bi-α-oxybuttersäure-ydrid*, $C_6H_4[-OCH(C_2H_5)CO-, -OCH(C_2H_5)CO-]O$, durch Dest. igen Säure im Vakuum, Öl, Sdp.$_{107}$ 240 bis 250°. *Brenzkatechino-α-oxybutyrolacton*, $C_6H_4(-O-CH-C_2H_5, -O-CO)$, Nebenprod. bei arst. des Esters, hellgelbes Öl, Sdp.$_6$ 120 bis 130°. *Brenzkatechino-xyisobuttersäure-Äthylester*, $C_6H_4[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$, hellgelbes p.$_{27}$ 197°, gab bei der Verseifung nur eine ölige Säure, welche bei est. im Vakuum das *Brenzkatechino-bi-α-oxyisobuttersäureanhydrid*, $-OC(CH_3)_2CO-, OC(CH_3)_2CO-]O$, lieferte, gut ausgebildete, dicke, eitige Tafeln aus Ä. und Ligroin, Smp. 188 bis 188,5°. *Brenz-inomonooxyisobutyrolacton*, $C_6H_4[-O-C(CH_3)_2, -O-CO]$, Nebenprod. r Darst. des Esters, wasserklare Kristalle aus Ligroin, Smp. 49,5 ,5°, Sdp.$_7$ 110 bis 120°. *Brenzkatechino-bi-α-oxyisovaleriansäure-ster*, $C_6H_4[OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5]_2$, gelbes Öl, Sdp.$_{48}$ 210 bis 215°. *katechino-bi-α-oxyisovaleriansäureanhydrid*, $C_6H_4[-OCH(C_3H_7)$ $-OCH(C_3H_7)CO-]O$, durch Dest. der bei der Verseifung des Esters nen öligen Säure im Vakuum, Öl, Sdp.$_{20}$ 230 bis 240°. *Brenz-inomonooxyisovalerolacton*, $C_6H_4[-O-CH(C_3H_7), -O-CO]$, Neben-bei der Darst. des Esters, hellgelbes Öl, Sdp.$_{753}$ 250 bis 260°, Sdp.$_2$ s 130°. *Wt.*

. W. Hillyer. Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzkatechin enwart von Alkalien[1]). — Wird 1 Mol. Pikrylchlorid mit 1 Mol. atechin und 2 Moll. Na in alkoh. Lsg. 6 Stdn. lang auf 60 bis 70° , so bildet sich ein gelber körniger Niederschlag, der aus Bzl. in Kügelchen vom Smp. 192 bis 192,5° kristallisiert. Beim raschen en zers. sich die Verb., beim langsamen kann sie sublimiert werden. unl. in HCl, l. in konz. H_2SO_4 und starken Alkalien. Formel: $O_2)C_6H_4(NO_2)_2$, die Verb. ist demnach ein *1,3-Dinitro-o-diphenyl-*. Für die noch unbekannte Muttersubstanz dieses Derivates wird echend dem Phenoxazin und Phenthiazin der Name Phenoxozon chlagen und das Derivat *Dinitrophenoxozon* genannt. *Se.*

Samoilow. Optische Eigenschaften des Guajacols[2]). — Beim *col*, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, beträgt der Winkel $q:r = 57° 38'$, das verhältnis ist $a:c = 1:1,0194$. Die Kristalle sind linksdrehend, onnte die Drehung derselben nicht ermittelt werden, da sie beim en deformiert werden. *Tr.*

Amer. Chem. J. 23, 125—128. — [2]) Zeitschr. Krist. 32, 503.

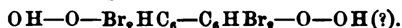
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLVIII. derivate[1]). — Vf. bestimmte den quantitativen Verlauf der U zwischen *Natriumguajacolat* und α-Brompropionsäure-, α-Br säure-, α-Bromisobuttersäure- und α-Bromisovaleriansäure-Ä *α-Guajacoxypropionsäure-Äthylester*, $CH_3OC_6H_4OCH(CH_3)C$ farblose Fl. von zwiebelähnlichem Geruch, Sdp_{740} 272 bis 277° *jacoxypropionsäure*, Stäbchen und Nädelchen aus Ä.-Ligroin, *Guajacoxypropionylphenetidid*, $CH_3OC_6H_4OCH(CH_3)CONHC_6$ weiche farblose Nädelchen aus A., sll. in Chlf. und Aceton, ll. in Smp. 96,5°. *α-Brompropionylphenetidid*, $BrCH(CH_3)CONHC_6$ Nadeln aus Bzl., Smp. 135°. *Bromacetphenetidid*, $BrCH_2CONHC_6$ zarte, farblose Nädelchen aus A.-Aceton, Smp. 171,5 bis 176°. *oxyacetphenetidid*, $CH_3OC_6H_4OCH_2CONHC_6H_4OC_2H_5$, ll. in Eisessig, schwer l. in Ä., sehr schwer l. in kaltem W., Smp. 103° *jacoxybuttersäure-Äthylester*, $CH_3OC_6H_4OCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ Fl., $Sdp._{744}$ 274 bis 276°. *α-Guajacoxybuttersäure*, farblose, z vereinigte Nädelchen aus Ligroin, Smp. 75 bis 76°. *α-Gua buttersäure-Äthylester*, $CH_3OC_6H_4OC(CH_3)_2COOC_2H_5$, farblose 272 bis 273°. *α-Guajacoxyisobuttersäure*, ölige Fl. *α-Gua valeriansäure-Äthylester*, $CH_3OC_6H_4OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5$, fa $Sdp._{751}$ 275 bis 285°. *α-Guajacoxyisovaleriansäure*, farblose, st gruppierte Nädelchen, Smp. 98 bis 98,5°. *Guajacoxymalon äthylester*, $CH_3OC_6H_4OCO(COOC_2H_5)_2$ aus Guajacolnatrium u malonsäure-Äthylester, $Sdp._{13}$ 205°.

H. Cousin. Einwirkung von Salpetersäure auf Trichlorg — Bei der Einw. von 10 ccm HNO_3 auf eine Lsg. von 10 g guajacol in 50 g Essigsäure bilden sich orangerote Nadeln, Sm 162°, unl. in W., in der Kälte wenig l. in A., Ä. und Essigsäure l.

OCH_3—O—Cl_3C_6—C_6HCl_2—O—OH oder OCH_3—O—HCl_2C_6—C_6Cl

gleichzeitiges Oxydations- und Kondensationsprod. des Trichlor Der Körper löst sich in der Wärme leicht in Bzl. Aus di scheiden sich beim Abkühlen orangerote, prismatische Kristall Formel $2C_{13}H_5Cl_5O_4 + C_6H_6$ ab, die beim Erwärmen auf Bzl. wieder abgeben. Beim Behandeln mit SO_2 in alkoh. die Verb. leicht red. unter Bildung farbloser, prismatischer Smp. 166° bis 167°, unl. in W., l. in A., Ä. und heißem Bzl. $OCH_3.OH.Cl_3C_6.C_6HCl_2.OH.OH$ oder $OCH_3.OH.HCl_2C_6$. .OH.

H. Cousin. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromg — Mit Tribromguajacol reagiert HNO_3 ähnlich wie mit der verb.[4]), es entsteht ein Körper von der Formel:



OH—O—Br_2HC_6—C_6HBr_2—O—OH(?).

Orangerote Kristalle, Smp. 186 bis 188°, unl. in W., wl. in A l. in Bzl., Chlf., CS_2. Auf Zusatz von Natriumbisulfit zu der

[1]) Ber. 33, 1392—1397. — [2]) Compt. rend. 131, 53—55; J. Pha [6] 12, 97—100. — [3]) Compt rend. 131, 901—903; J. Pharm. Chi 520—524. — [4]) Compt. rend. 131, 53—55; vgl. vorstehendes Refera

in Essigsäure bilden sich beim Umkristallisieren des Reaktions-
aus kochendem Bzl. farblose prismatische Kristalle, Smp. 170 bis
Formel: OH.OH–Br_2HC_6–C_6HBr_2–OH.OH. . Se.

. Hoffmann-La Roche u. Co. in Grenzach, Baden. Ver-
zur Darstellung einer kristallisierten Guajacolsulfosäure. [D. R.-P.
9789][1]). — Man erhält *Guajacolsulfosäure* durch langsames
chen mol. Mengen geschmolzenen reinen Guajacols und konz.
bei einer 70 bis 80° nicht überschreitenden Temperatur oder
Eintragen von festem, gepulvertem oder geschmolzenem Guajacol
Kälte in konz. H_2SO_4 und nachträgliches Erwärmen auf 70 bis
Die reine Guajacolsulfosäure kristallisiert aus ihrer konz. wäss.
der aus verd. A. in weißen Blättchen, welche bei 270° noch nicht
Sie ist schwer l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton usw.
H_2SO_4 löst auch beim Erwärmen farblos. Der Geschmack der
Säure ist nur schwach bitter und erinnert in keiner Weise an
s Guajacols. Bei der Kalischmelze liefert sie einen Pyrogallol-
ethyläther. *Oett.*

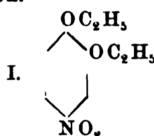
Ruhemann und H. E. Stapleton. Über die Verbindung von
enol und Guajacol mit den Säureestern der Acetylenreihe[2]). —
enylstyren, $C_6H_5C(SC_6H_5):CH_2$, zerfällt beim Kochen mit verd.
lsäuren in *Acetophenon* und *Thiophenol*, nicht in Thioacetophenon
henol. Guajacol verbindet sich leicht mit Phenylpropiolsäure-
Guajacolzimtsäure zerfällt beim Erhitzen quantitativ in CO_2 und
colstyren, $C_6H_5.C(O.C_6H_4OCH_3):CH_2$, aus dem Mineralsäuren
ol unter Bildung von Acetophenon regenerieren. *Se.*

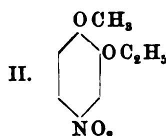
aymond Delange. Über Eugenol, Safrol und Propylbrenz-
n[3]). — Eugenol[4]) liefert bei der Methylierung Allylveratrol,
beim Kochen mit alkoh. KOH Propenylveratrol, hieraus entsteht
Kochen mit Na und absolutem A. Propylveratrol. Bei der Einw.
J auf letzteres bildet sich *Propylbrenzkatechin*. Analog entsteht
Verb. aus Safrol, das in Isosafrol übergeführt und dann verseift
Hierbei bildet sich außer Propylmethylbrenzkatechin ein *Propyl-*
$C_3H_7.C_6H_4(OH)$[5]). Ersteres liefert mit PCl_5 nach dem Kochen
Propylbrenzkatechin, $C_9H_{12}O_2$, weißer, sich allmählich rotbraun
der Körper, Smp. 60°, $Sdp._{30}$ 175 bis 180°, wl. in W., ll. in A., Ä.,
CS_2. Bläuliche Trübung mit $FeCl_3$ in wäss. Lsg. *Se.*

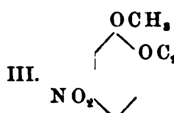
skar Wisinger. Über einige Derivate des Brenzkatechins[6]).
Guajacol bereitete Vf. zunächst den Methyläthyläther des Brenz-
ns, indem ersteres mit C_2H_5J und KOH in alkoh. Lsg. behandelt
Der gewonnene Äther bildet eine farblose, stark lichtbrechende
Sp. 213°. Zur Darst. des Diäthyläthers diente das Guäthol, das
dem Guajacol behandelt wurde. *Mononitrobrenzkatechindiäthyl-*
$C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$, erhält man beim Nitrieren von Brenzkatechin-
äther mit 75%iger HNO_3 in Eisessiglsg., indem hierbei gewisse
ungen einzuhalten sind. Das durch Eingießen in W. erhaltene

Patentbl. 21, 568. — [2]) Chem. News 82, 178. — [3]) Compt. rend. 130,
0; J. Pharm. Chim. [6] 11, 264—268. — [4]) Compt. rend. 121, 721;
895, S. 1677. — [5]) Ber. 23, 1162; JB. f. 1890, S. 1224. — [6]) Wien.
Ber. 109, IIb, 808—821.

Rk.-Prod. liefert hellgelbe, bei 73 bis 75° schm. Nadeln (aus A.). Nitriert man analog den Methyläthyläther des Brenzka entstehen zwei stellungsisomere Nitroverbb., die durch fr Kristallisation getrennt werden. *β-Mononitrobrenzkatechinn äther*, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)OC_2H_5$, lange, hellgelbe Nadeln, Sm 102°. Die in der Hauptmenge entstehende *α-Nitroverb.* bil hellgelbe, bei 65 bis 67° schm. Nadeln. Mit Sn und HCl Nitroverbb. red. und dann die gebildeten Amidoverbb. mit anhydrid acetyliert. Behufs Acetylierung wurden die Chlorh Basen mit Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelt, der des letzteren wurde hierauf im Vakuum abdestilliert und gelöste Rückstand nach Zusatz von wenig Ligroin zur Kri gebracht. *Diacetyl-α-Amidobrenzkatechinmethyläthyläther*, C_6 $(OC_2H_5)N(CH_3CO)_2$, Smp. 117 bis 119°. Beim längeren W., am besten in Ggw. von $CaCO_3$ geht die Diacetylverb. 136 bis 138° schm. *Monoacetylverb.* über. *Diacetyl-β-amidobre methyläthyläther*, kleine, weiße Kristalle, Smp. 135 bis 137 mit W. und $CaCO_3$ liefert die bei 142 bis 143° schm. *Mon* Der *Diacetylamidobrenzkatechindiäthyläther*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2N$ bildet große, bei 120 bis 121° schm. Blättchen, die entspreche *acetylverb.*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH.COCH_3$, weiße, durchsichtige, 126° schm. Blättchen. Um die Stellung der NO_2-Gruppe in de äther aufzuklären, hat Vf. das Chlorhydrat der entsprechen verb. ins Sulfat verwandelt, letzteres diazotiert und die e Diazoverb. durch Eintropfenlassen in ein erwärmtes Gemisch v salz und konz. H_2SO_4 zers. Hierbei resultierte eine bei schm. Verb. $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$, in welcher der noch unbek *hydrochinondiäthyläther* vorliegt, was durch Überführung in schm. Triäther und dessen bei 51 bis 52° schm. Bromid, C_6H_2B bestätigt wurde. Die NO_2-Gruppe ist deshalb in m-Stellung und dem Nitroprod. des Diäthers entspricht die Formel I, w isomeren Nitroverbb. des Methyläthyläthers die Formeln II u sprechen.







C. L. Speyers und C. R. Rosell. Lösungswärme vo in Äthylalkohol[1]). — *Resorcin* löst sich in einem großen Übe A. unter Wärmeentbindung, dennoch steigt die Löslichke Temperatur. Beim Lösen eines Körpers muß zwischen de gung der festen Substanz (I) und der Mischung des verflüssigt mit der übrigen Menge des Lösungsmittels (II) unterschied Vorgang I ist stets mit einer Steigerung der Energie im S bunden, bei Vorgang II kann Energiegewinn oder Energiev treten. Die Lösungswärme ist gleich der Summe von Verf wärme und Verdünnungswärme. — Bei einem bestimmte

[1]) Sill. Amer. J. [4] 10, 449—450.

ltnis von Resorcin und A. darf keine Temperaturveränderung ein-
, die Verflüssigungswärme ist dann der Verdünnungswärme gleich.
ist der Fall beim Lösen von 6 g Resorcin in 100 g A. — In 37 an-
rten Einzelfällen wächst die Löslichkeit mit der Temperatur. Wenn
erdünnungswärme negativ ist, d. h. wenn beim Verdünnen einer
esättigten Lsg. Wärme frei wird, so muß die Schmelzwärme größer
e Verdünnungswärme sein. *Se.*

V. Merz und H. Strasser. Kurze Mitteilungen. c) Zur Dar-
ng des Resorcinmonomethylesters [1]). — Nach Wallach und
en [2]) erhält man *Monomethylresorcin* [3]) durch zehnstündiges Er-
von 1 Mol. Resorcin, Methylalkohol und $KHSO_4$ auf 180°. Merz
Strasser prüften dies Verfahren eingehend experimentell und
die bei dieser Darst. des *Resorcinmonomethyläthers* gemachten
rungen mit. Die Gesamtausbeute betrug 35 Proz. vom Gewichte
ngewandten Resorcins. Der Sdp. des erhaltenen Methylresorcins
zu 243,3 bis 244,3 (korr.) gefunden. Das benutzte Verfahren
bgleich die Ausbeute viel zu wünschen übrig läßt, doch das beste
is jetzt bekannten. *Se.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LIII. Derivate des
cins und Orcins [4]). — Vf. stellte den quantitativen Verlauf der
tzung von Resorcin- und Orcindinatrium mit α-Brompropionsäure-,
mbuttersäure-, α-Bromisobuttersäure- und α-Bromisovaleriansäure-
ester fest. *Resorcino-bi-α-oxypropionsäure-Äthylester*, $C_6H_4[OCH$
$COOC_2H_5]_2$, schwefelgelb gefärbte, sirupdicke, teilweise erstarrende
dp.$_{13}$ 202 bis 204°. Der erstarrende Teil des Esters kristallisierte
. in farblosen Nadeln. Dieselben sind sll. in Bzl., Chlf., ll. in
in, schwer l. in Ä., Smp. 72,5°. Die aus diesem festen Ester er-
e *Resorcinbioxypropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_6 . 1^1/_2 H_2O$, kristallisierte aus
glänzenden, farblosen Nadeln, aus A. in kleinen, glänzenden
hen, schwer l. in A., Ä., Bzl., Chlf., W. in der Kälte, Smp. 226°.
üssige Ester dagegen lieferte eine, ein amorphes, weißes, bei un-
r 220° schm. Pulver darstellende Säure. Hiernach scheinen zwei
isomere Ester vorzuliegen, welche zu zwei isomeren Säuren führen.
cino-bi-α-oxybuttersäure-Äthylester, $C_6H_4[OCH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$,
230 bis 240°. *Resorcinobioxybuttersäure*, $C_{14}H_{18}O_6 . ^1/_2 H_2O$, ölig,
$_0$ 220 bis 230°. *Ca-Salz*, $C_{14}H_{16}O_6Ca . 3H_2O$, pulverige Masse. *Re-*
o-bi-α-oxyisobuttersäure-Diäthylester, $C_6H_4[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$ (?),
lbes, dickes Öl, Sdp.$_4$ 208 bis 209°. *Resorcinobioxyisobuttersäure*,
$_8O_6 . ^1/_2 H_2O$, farblose Kristalle aus A., ll. in A., Chlf., sd. Bzl., l. in
und Ä., schwer l. in kaltem W. und Bzl., unl. in Ligroin und CS_2,
88 bis 90°. Daneben scheint sich noch eine isomere Säure zu bilden,
aus Bzl. in farblosen, bei 107 bzw. 109 bis 110° schm. Nädelchen
llisiert. *Resorcino-bi-α-isovaleriansäure-Diäthylester*, $C_6H_4[OCH$
$H_7)COOC_2H_5]_2$, hellgelbes Öl, Sdp.$_{20}$ 200 bis 206°. *Resorcinobi-*
valeriansäure, $C_{20}H_{30}O_6$, ölig, Sdp.$_{85}$ 230 bis 240°. *Orcino-bi-α-*
opionsäure-Diäthylester, $CH_3C_6H_3[OCH(CH_3)COOC_2H_5]_2$, gelb

) J. pr. Chem. [2] 61, 109—113. — [2]) Ber. 16, 151; vgl. JB. f. 1883,
. — [3]) Ber. 10, 868; vgl. JB. f. 1877, S. 564; Ber. 13, 2362; vgl. JB.
), S. 651. — [4]) Ber. 33, 1676—1686.

gefärbtes, zwiebelähnlich riechendes Öl, Sdp.$_{764}$ 314 bis 317,5°. *oxypropionsäure*, $C_{13}H_{16}O_6$, kristallisiert nicht gut. *Orcino-bi-α säure-Äthylester*, $CH_3C_6H_3[OCH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$, gelbes riechendes Öl, Sdp.$_{763}$ 330 bis 340°. *Orcinobioxybuttersäure*, C_{15} *Orcino-bi-α-oxyisobuttersäure-Äthylester*, $CH_3C_6H_3[OC(CH_3)_2C$ oder $CH_3C_6H_3[OCH_2CH(CH_3)COOC_2H_5]_2$, Sdp.$_{761}$ 280 *Orcinobioxyisobuttersäure*, $C_{15}H_{20}O_6$, ölig. *Orcino-bi-oxyisoval Äthylester*, $CH_3C_6H_3[OCH(i\text{-}C_3H_7)COOC_2H_5]_2$ oder $CH_3C_6H_3[$ $CH_2COOC_2H_5]_2$, gelbes Öl, Sdp.$_{764}$ 310 bis 315°. *Orcinobioxyi säure*, $C_{17}H_{24}O_6$, hellgelbes Öl.

A. Eichengrün. Resaldol, ein neues Darmantiseptil Unter diesem Namen ist ein in W., verd. Säuren unl., in Dar gegen langsam sich lösendes, völlig geschmackloses Pulver zu das von der Firma Fr. Bayer u. Co. als Mittel gegen Darmerk in den Handel gebracht wird. Es ist das *Resaldol* das Ac eines Rk.-Prod. zwischen Chlormethylsalicylaldehyd und *Resc* spricht der Formel $C_{20}H_{16}O_5$, doch ist die chemische Konst nach obiger Rk. entstehenden Diresorcylverb. noch nicht erk Resaldol bildet ein hellbraunes Pulver, das sich über 200° zers., es ist ll. in Aceton, Essigäther und A. Die rotbraune zeigt grüne Fluorescenz, mit $FeCl_3$ erhält man eine grünlich konz. H_2SO_4 und Ätzalkalien lösen es mit rotbrauner Farbe spaltung der CH_3CO-Gruppen.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LIV. De Hydrochinons [2]). — Vf. bestimmte den quantitativen Verlau setzung von Dinatriumhydrochinonat mit α-Bromproprionsäure buttersäure-, α-Bromisobuttersäure- und α-Bromisovaleriansä ester. *Hydrochin-bi-α-oxypropionsäure-Diäthylester*, $C_6H_4[O$ $COOC_2H_5]_2$, existiert in zwei stereoisomeren Formen, farbl prismatische Kristalle aus A., unl. in W. und kaltem Ligr kaltem A., l. in Ä., Bzl., CS_2, Smp. 91 bis 91,5°, und farbloses 187 bis 190°. Die aus dem festen Ester gewonnene *Hydr propionsäure*, $C_{12}H_{14}O_6$, bildet weiße, glänzende Schüppchen, in W., Chlf., Ä., Bzl., Ligroin, CS_2, ll. in sd. A. und Aceton, Die Säure aus dem öligen Ester kristallisiert aus A. in mikroskopischen Stäbchen oder Täfelchen, Smp. 220 bis 224 *chin-bi-α-oxybuttersäure-Äthylester*, $C_6H_4[OCH(C_2H_5)COOC_2H$ hellgelbes Öl, Sdp.$_{10}$ 210 bis 212° bzw. 212 bis 217°. Beide gaben bei der Verseifung eine ölige und eine in gut aus Prismen kristallisierende Säure, schwer l. in W., A., Ä., Ligroin in der Kälte, Smp. 198 bis 199°. *Hydrochin-bi-α-ox säure-Äthylester*, $C_6H_4[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$, lange Nadeln a Ä., Chlf., Bzl., Aceton, CS_2 und sd. A., Smp. 81°. *Hydrochi isobuttersäure*, $C_{14}H_{18}O_6$, lange, dünne, farblose Tafeln aus unl. in kaltem W., CS_2, Chlf., Bzl., l. in kaltem Aceton und s 189°. *Hydrochin-bi-α-oxyisovaleriansäure-Äthylester*, $C_6H_4[OC$ $COOC_2H_5]_2$, hellgelbes Öl, Sdp.$_{20}$ 210 bis 215°. *Hydroch valeriansäure*, farblose, drüsig verwachsene, gedrungene Kr

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 41, 223—227. — [2]) Ber. 33, 1686—1692.

örmigem Habitus aus Ä., unl. in W., Bzl., Ligroin, CS_2, l. in Aceton, hlf., Smp. 209°. Daneben scheint noch eine stereoisomere Säure ger Form zu existieren. Die Versuche ergaben, daß in bezug auf folgte Umsetzung die Parastellung des Hydrochinons am günstig- wirkt. Dann folgen die Metakörper Resorcin und Orcin, die unter aum Unterschiede zeigen. Die ungünstigsten Verhältnisse liegen er Orthoverb., dem Brenzkatechin, vor, wo auch der stärkste Abfall oester gegenüber den normalen Estern zutage tritt. *Wt.*

erdinand Henrich. Über das Nitrosoorcin [1]). — Im Hinblick ie Mitteilung von Farmer und Hantzsch [2]), daß die Umwandlung -*Mononitrosoorcins* in die gelbe Modifikation genau bei einer Tem- r von 128° erfolge, und nicht bei ungefähr 110°, wie Vf. [3]) früher an- en, teilte Vf. mit, daß der Umwandlungspunkt bei Anwendung von erter Substanz zwischen 90 und 110°, bei Anwendung aber von Kristallen zwischen 126 und 129° liege, so daß durch das n der Kristalle schon eine teilweise Umwandlung der roten in die Modifikation erfolgen muß. Bezüglich der verschiedenen Angaben hm und von Farmer und Hantzsch über die Leitfähigkeit des *oorcins* nimmt Vf. an, daß Farmer und Hantzsch dieselbe herweise mit einer Lsg. des roten Nitrosoorcins bestimmt hätten, nd er dazu eine Lsg. der gelben Modifikation verwendet habe. rhält das *β-Nitrosoorcin* in schönen, feurig rubinroten Kristallen, man eine im sd. Wasserbade erhitzte wäss. Nitrosoorcinkalium- :15 mit $^2/_3$ ihres Vol. 20%iger H_2SO_4, welche vorher ebenfalls asserbadtemperatur erhitzt ist, mischt und dann bei Zimmertem- r erkalten läßt. Nach diesem Verfahren erhält man stets die reine, odifikation. *Wt.*

rthur William Crossley. Die Reaktion zwischen Mesityl- nd Natriummethylmalonat [4]). — Bei dieser Rk. entsteht *Trimethyl- oresorcyläthylester*, $C_{12}H_{18}O_4$, welcher aus einem Gemisch von Chlf. Ä. als mikrokristallinisches, bei 94° schmelzendes Pulver erhalten Mit KOH erhält man hieraus das *Trimethyldihydroresorcin*,

$$_2C\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\ CH_2 \text{------} CO\end{matrix}\!>\!CH_2,$$

Nadeln, Smp. 99,5 bis 100°. *Äthyläther*, $_3O_2$, schwach gelb gefärbtes Öl, $Sdp._{750}$ 264 bis 265°. *Ag-Verb.*, , flockiger Niederschlag. Mit BrONa gibt obiges Resorcin eine , $C_8H_{14}O_4$ (Smp. 88°), welche *αββ*-Trimethylglutarsäure zu sein t. Ist diese Oxydation eine unvollkommene, so entstehen die *Verbb.* O_2Br_2 (Smp. 112,5°) bzw. $C_9H_{13}O_2Br$ (Smp. 152°). *Tr.*

. Merk in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung monomolekularer erivate des Eugenols und Isoeugenols. [D. R.-P. Nr. 109445] [5]). — ach dem Verfahren des Patentes Nr. 103581 [6]) liefern Eugenol oeugenol auch bei Anwendung von organischen Basen (Pyridin) ondensationsmittel mit Essigsäure in der Kälte monomolekulare erivate. *Oett.*

Ber. 33, 1433—1435. — [2]) Daselbst 32, 3108; JB. f. 1899, S. 1957 ff. Ber. 29, 989; Monatsh. Chem. 18, 160; JB. f. 1896, S. 1186; f. 1897, ff. — [4]) Chem. News 81, 202. — [5]) Patentbl. 21, 567. — [6]) Daselbst 9; vgl. JB. f. 1899, S. 1689.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahre
stellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-$\beta_1\beta_4$-dioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr.
— Primäre Disazoderivate des $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalins werden
von Reduktionsmitteln unterworfen. Wählt man zweckmäßi
Amidosäuren zur Kombination mit dem Dioxynaphtalin (z. B
säure), so werden die verhältnismäßig ll. Salze des Diamidodioxy
bequem aus dem Rk.-Prod. erhalten. Das *$\alpha_1\alpha_4$-Diamido-*
naphtalin liefert auf Wolle mit Hilfe von Chrombeizen wasch-
echte schwarze Färbungen von großer Intensität.

R. Pschorr und C. Sumuleanu. Synthese von Dimet
und Isomethylmorphol. [IV. Mitteilung über synthetische V
der Phenanthrenreihe][2]). — Durch Einw. von v-o-Nitrovani
äther auf phenylessigsaures Natrium entsteht *(α)-Phenyl-2*
dimethoxyzimtsäure. Die Diazoverb. der ihr entsprechenden A
geht beim Behandeln mit 13%iger H_2SO_4 unter Zusatz
Cu-Pulver[3]) in die *3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure* ü
bei der Dest. in CO_2 und *3,4-Dimethoxyphenanthren* zerfällt
erwies sich als identisch mit dem von Vongerichten[4]) a
morphol dargestellten Dimethylmorphol. Die Überführung
methylmorphols in Morphol gelang durch Erhitzen desselben m
welcher bei 0° mit HCl gesättigt war, auf 150°. Bei dem Ve
Methylgruppen durch rauchende HJ in Eisessiglsg. abzuspal
3-Oxyphenanthren erhalten. Die bei der Kondensation von
vanillin mit phenylessigsaurem Natrium entstehende *(α)-Phen*
3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure wird über die Diazoverb. der en
den Aminosäure in die *3-Oxy-4-methoxyphenanthren-9-c*
übergeführt. Das aus dieser gewonnene *3-Oxy-4-methoxyp*
erwies sich als nicht identisch mit dem als Spaltungsprod. des
morphimethins aus Codeïn erhaltenen *Methylmorphol* Vonge
welchem letzteren daher die Formel eines *3-Methoxy-4-ph*
zukommt. Das *synthetische 3-Oxy-4-methoxyphenanthren*
Unterschiede von diesem *Isomethylmorphol* benannt. *(α)-Phen*
3,4-dimethoxyzimtsäure, $C_6H_2[-CH=C(COOH)C_6H_5, -NO$
$-OCH_3]$ [1:2:3:4], schwach gelb gefärbte Nadeln oder St
verd. A., ll. in Aceton, Eisessig und sd. A., schwer l. in
Bzl., fast unl. in W., Smp. 225° (korr.). Pb-, Ag-, Cu- un
sind amorph. *Pt-Doppelsalz*, gelblicher, kristallinischer Ni
Hg-Doppelsalz, farbloser, kristallinischer Niederschlag. *2-*
dimethoxystilben, $C_6H_2[-C_2H_2.C_6H_5, -NO_2, -OCH_3, -OCH_3]$
Nebenprod. bei der Darst. der Nitrodimethoxyphenylzimtsäure
gelbe, sechsseitige Blättchen, ll. in Ä., Aceton, schwer l. in Li
in W., Smp. 122 bis 123° (korr.). *(α)-Phenyl-2-amino-3,4-*
zimtsäure, $C_6H_2[-CH=C(COOH)C_6H_5, -NH_2, -OCH_3, -OCH_3]$
flache, gelbliche Prismen, ll. in Ä., Aceton, Chlf., sd. Bzl., s
W., unl. in Ligroin, Smp. 179° (korr.). *Zugehöriges Carbost*

---

[1]) Patentbl. **21**, 272. — [2]) Ber. **33**, 1810—1823; siehe au
496; **33**, 162 und 176; JB. f. 1896, S. 1055 ff., sowie diesen JB., S.
1121. — [3]) Siehe Gattermann, Ber. **23**, 1218; JB. f. 1890, S.
[4]) Ber. **33**, 1824—1825; siehe die folgende Abhandlung.

$_5NO_3$, durch Erwärmen der Aminosäure mit Essigsäureanhydrid, se, flache, meist doppelseitig zugespitzte Nadeln aus Toluol, Smp. is 248° (korr.). *3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure (Di-lmorphol-9-carbonsäure)*, $C_{17}H_{14}O_4$, feine, schwach gelb gefärbte n, ll. in Aceton und sd. Eisessig, wl. in Ä., Bzl., unl. in W., Ligroin, 227 bis 228° (korr.). *Fe-Salz*, kurze, feine, gelbliche Nadeln. *oppelsalz*, kristallinischer Niederschlag. *Cu-Salz*, hellgrüner, her Niederschlag. *Hg-Doppelsalz*, amorph. *Pb-Salz*, amorph. *imethoxyphenanthren (Dimethylmorphol)*, $C_{16}H_{14}O_2$, farblose, glän- Kriställchen, ll. in den organischen Solventien, fast unl. in W., 44°, Sdp.$_{112}$ 298 bis 303°. *Pikrat*, $C_{16}H_{14}O_2 . C_6H_3N_3O_7$, rubinrote lle, Smp. 105 bis 106°. *Dibromdimethyl-3,4-dioxyphenanthren omdimethylmorphol)*, $C_{16}H_{12}Br_2O_2$, Nadeln, ll. in Chlf., Aceton, Ä., r l. in A., Ligroin, unl. in W., Smp. 124 bis 125°. *3-Oxyphenanthren*, $_0$O, büschelförmig gruppierte Nadeln aus P. Ä., Smp. 118 bis 119°. *lverb.*, $C_{16}H_{12}O_2$, glänzende Schuppen, Smp. 114 bis 115°. *(α)-Phenyl-o-3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure*, $C_6H_2[-CH{=}C(COOH)C_6H_5, -NO_2$, $H_3, -OCOCH_3]$ [1:2:3:4], Nadeln aus Toluol, ll. in A., Ä., Aceton, 178° (korr.). *3-Phenyl-7-oxy-8-methyoxy-2-carbostyril*, $C_{16}H_{13}NO_3$, er entsprechenden Aminosäure, feine, farblose Nadeln aus Toluol, 243° (korr.). *3-Oxy-4-methoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$, gefärbte Nadeln, ll. in sd. A. und Eisessig, Smp. 214 bis 216° (korr). *etoxy-4-methoxyphenanthren (Isoacetylmethylmorphol)*, $C_{17}H_{14}O_3$, örmig gruppierte, flache Spieße aus wäss. alkoh. Lsg., Smp. 93 °. *Wt.*

E. Vongerichten. Über den Nachweis der Identität von Dimethyl-iol und 3,4-Dimethoxyphenanthren [1]). — Vf. stellte das *Dimethyl-ol* aus Morphin dar durch Erhitzen von Acetylmethylmorphol mit thyl in Ggw. von Na und Methylalkohol im geschlossenen Rohre. ebenprod. entstand dabei ein bei 264° schm. Körper, welcher ein Dimethylmorphol entsprechendes Derivat eines Biphenanthryls zu cheint. Durch Vergleich des so erhaltenen Dimethylmorphols mit on Pschorr [2]) synthetisch dargestellten *3,4-Dimethoxyphenanthren* die Identität beider Körper festgestellt. *Dimethylmorphol*, $C_{16}H_{14}O_2$, Blättchen, Smp. 44°. *Pikrat*, rote Kristalle, Smp. 104 bis 105°. *mdimethylmorphol*, $C_{16}H_{12}Br_2O_2$, flache Nadeln, Smp. 125°. *Wt.*

R. Pschorr und W. Buckow. Synthese von 2,3-Dimethoxy-nthren. [VI. Mitteilung über synthetische Versuche in der nthrenreihe] [3]). — Die *(α)-Phenyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimtsäure* in die entsprechende *Aminosäure* und diese über die Diazoverb. in *imethoxyphenanthren-9-carbonsäure* übergeführt, welche bei der im Vakuum in CO_2 und *2,3-Dimethoxyphenanthren* gespalten wird. *henyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimtsäure*, $C_6H_2[-CH{=}C(COOH)C_6H_5$, $, -OCH_3, -OCH_3]$ [1:2:4:5], feine, verfilzte, gelbe Nadeln aus A., Aceton, A., Chlf., Toluol, schwer l. in Ä., Bzl., kaum l. in W., unl. Ä. und Ligroin, Smp. 219° (korr.). *Ag-Salz*, *Pb-Salz*, *Pt-Doppel-* feine, weiße Nädelchen. *Cu-Salz*, grüner, amorpher Niederschlag.

---

1) Ber. 33, 1824—1825. — 2) Daselbst, S. 1810—1823; siehe die vor-de Abhandlung. — 3) Ber. 33, 1829—1832.

Fe-Salz, gelbbrauner, amorpher Niederschlag. *(α)-Phenyl-2-(dimethoxyzimtsäure*, $C_6H_2[-CH=C(COOH)C_6H_5, -NH_2, OCH$ durch Reduktion der Nitrosäure in ammoniakalischer Lsg. sulfat, gelbe, haarfeine Nadeln aus A., ll. in Aceton, A., Eises schwer l. in Bzl. und Ä., unl. in W., Ligroin, P. Ä., Smp. 2(*Ag-Salz*, farbloser Niederschlag. *Pb-Salz*, gelber, amorpher Ni *Cu-Salz*, rotbraune, kugelförmig gruppierte Nadeln. *Pt-* farblose Nadeln. *HCl-Salz*, *Sulfat* und *Nitrat*, Nadeln. *2-P dimethoxy-1-carbostyril*, $C_{17}H_{15}NO_3$, durch Erhitzen der Amin Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4, farblose, lange, h Nadeln aus A., Smp. 261° (korr.). *2,3-Dimethoxyphenanthren säure*, $C_{17}H_{14}O_4$, regelmäßig gruppierte Nadeln aus A., ll. essig, Toluol, Aceton, schwer l. in Bzl. und Ä., fast unl. in P. Ä., I W., Smp. 270° (korr.). *Ag-*, *Ba-*, *Pb-* und *Pt-Salz*, weiße, amorp schläge. *Fe-Salz*, rotbrauner, und *Cu-Salz*, grünlicher, amorph schlag. *2,3-Dimethoxyphenanthren*, $C_{16}H_{14}O_2$, unregelmäßig Blättchen aus verd. A., unl. in W., l. in den organischen Smp. 131° (korr.). *Pikrat*, $C_{16}H_{14}O_2 . C_6H_3N_3O_7$, lange, gelbr aus A., Smp. 127 bis 128°. *2,3-Dimethoxydibromphenanthren*, C_1 vielfach verzweigte Nadeln aus Eisessig, Smp. 160° (korr.). *2,3-I phenanthrenchinon*, $C_{16}H_{12}O_4$, mittels CrO_3, dunkelrote Näd Eisessig, Smp. 304° (korr.). *2,3-Dimethoxydibromphenanth* braungelbe, nicht sehr gut ausgebildete Kristalle, Smp. 158°.

Marcel Delage. Über die Pyrogallolschwefelsäuren[1]). 25 g reines Pyrogallol mit 15 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) gemischt un Masse nach dem Festwerden in W. gelöst und in der Kälte $CaCO_3$ gesättigt, so entsteht eine Lsg. der Verb. $[C_6H_2(OH)$ Bei der Kristallisation im Vakuum scheiden sich hieraus klein von der Formel $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca + 5H_2O$ ab; verdampf Lsg. bis zur Sirupkonsistenz und läßt bei 30 bis 35° auskristal entsteht ein Gemisch von großen und kleinen Kristallen, von ersteren die Formel $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca + 4H_2O$ besitzen. Verbb. können durch Erhitzen auf 30 bis 35° ineinander ü werden. Bei der Behandlung des Gemisches von H_2SO_4 und mit $BaCl_2$ entsteht das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ba$ Wird die Mischung von H_2SO_4 und Pyrogallol in der Wärme gesättigt, so bildet sich außer den beiden genannten Ca-Salze drittes, das nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, w liche Formel: $(OH)_2C_6H_2{<}{}^{O\ —Ca—O}_{SO_3—Ca—SO_3}{>}C_6H_2(OH)_2 + 2H$

G. S. Traps. Die Reinigung des Phloroglucins[2]). — Um d *glucin* des Handels von seinem Gehalt an *Diresorcin* zu be es behufs Bestimmung der Pentosane in Pflanzenstoffen zu werden etwa 300 g HCl (spez. Gew. 1,06) unter Erwärmen käuflichem Phloroglucin versetzt. Die Lsg. wird mit kalte demselben spez. Gew. auf 1500 ccm aufgefüllt. Beim Stehe sich fast das ganze Diresorcin aus.

[1]) Compt. rend. **131**, 450—453. — [2]) Amer. Chem. J. **24**, 27(

'elix Kaufler. Über den Einfluß der eintretenden Radikale auf utomerie des Phloroglucins [1]). — Das *Phloroglucin* zeigt bekannt- gewissen Rkk. das Verhalten eines Ketons, in anderen das eines ls. Um dieses verschiedene Verhalten aufzuklären, hat Vf. die von Halogenderivaten auf Phloroglucin in Ggw. von Alkali studiert. hst kontrollierte Vf. die Angabe von Skraup, wonach *Tribenzoyl-glucin* bei der Verseifung die gesamte Benzoësäure, aber fast kein glucin geben soll. Vierstündiges Kochen mit alkoh. KOH und ten von CO_2 in die verd. Lsg. ergab jedoch quantitativ das *Phloro-* (Smp. 200°), dessen *Hydrat*, $C_6H_6O_3 + 2H_2O$, im geschlossenen hen bei 113 bis 116° schm. Läßt man zu einer wäss. Lsg. von glucin in KOH unter guter Kühlung Chlorkohlensäureester , so erhält man den *Phloroglucintriäthyltrikohlensäureester*, C_6H_3 $OC_2H_5)_3$, Öl, $Sdp._{19}$ 245,5 bis 247°, wird in der Kälte fest, aber kristallinisch. Einw. von CH_3J auf die Lsg. von Phloroglucin in tem A. in Ggw. von $3C_2H_5ONa$ führte neben *Hexamethylphloro-*, $C_6(CH_3)_6O_3$ (Smp. 77°), zu dem öligen Pentamethylphloroglucin-nethyläther. Das von Lang angenommene Trinatriumphloro- scheint fraglich zu sein. Bei vorgenannter Rk. ist die Menge kalis ganz ohne Einfluß auf den Ort des Eintritts der Alkylgruppen. f. Benzylchlorid (8 Moll.) auf die alkoh. Lsg. von 7 Moll. KOH Mol. Phloroglucin einwirken ließ, resultierte nach dem Abdunsten ein alkalilöslicher Teil, der aus *Phloroglucindibenzyläther*, C_6H_3OH $H_7)_2$, lichtgelbes Pulver, Smp. 62 bis 64°, bestand, und ein alkali-icher Teil, der *Phloroglucintribenzyläther*, $C_6H_3(OC_7H_7)_3$, vom Smp. 41°. Gegen H_2SO_4 und alkoh. KOH sind diese Benzyläther sehr dig, HJ spaltet sie unter gleichzeitiger Verharzung. Die Benzylie-von Dimethylphloroglucin führte zu *Dimethylphloroglucindibenzyl-* $C_6H(CH_3)_2OH(OC_7H_7)_2$, Smp. 60°, sowie zu dem öligen *Dimethyl-glucintribenzyläther*, $C_6H(CH_3)_2(OC_7H_7)_3$. Bei Darst. der nach-d beschriebenen Propylderivate wurde die äth. Lsg. des Alkali-ichen wiederholt mit SO_2 und Alkali gewaschen und nach dem tillieren des Ä. der Rückstand im Vakuum getrocknet und destilliert. von $n-C_3H_7J$ führte zu einem pentaacetylphloroglucinhaltigen *ropylphloroglucin*, Öl, $Sdp._{22}$ 190 bis 217°, während die Einw. von $_2CHJ$ ein Öl ($Sdp._{15}$ 180 bis 188°) lieferte, dessen Zus. in der zwischen einem Tri- und einem Tetrasubstitut liegt. Halogen- reagieren mit dem Phloroglucin so, daß bei größer werdendem nd bei Verzweigung der C-Kette die Tendenz zur Bildung von oäthern mehr und mehr zurücktritt, um beim Benzylrest voll-g zu verschwinden. Sauerstoffhaltige Radikale reagieren aus-lich in der Phenolform. *Tr.*

. Herzig und J. Pollak. Studien über die Halogenderivate der glucine. II. Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloro-e von K. Rohm [2]). — Nach Böhm soll das aus Filixsäure er-e Trimethylphloroglucin eine Tribromverb., $C_9H_{11}O_3Br_3$, bilden, er genannter Autor annimmt, daß Br teilweise substituiert, teil-sich addiert. Da diese Annahme ziemlich unwahrscheinlich, so

) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 767—780. — [2]) Daselbst, S. 370—383.

haben Vff. die Einw. von Br auf die homologen Phloroglucine st fanden, daß bei der Bromierung von Mono- und Dimethylpl in Eisessig normale Br-Derivate der tertiären Form der Ph entstehen und daß beim Trimethylphloroglucin keine Additi *Monomethylphloroglucin*, in Eisessig mit der für eine Dibro forderlichen Menge Br behandelt, gibt nach dem Eingießen in W. das *Dibrommonomethylphloroglucin*, $C_6Br_2(CH_3)(OH)_3$, l mit $3 H_2O$ kristallisierende Nadeln (aus W.), Smp. 112 bis Nadeln (aus Bzl.), Smp. 132 bis 134°. (Böhm gibt für die Verb. den Smp. 120 bis 125°, für die wasserfreie den Smp *Triacetylverb.* des *Dibromderivats*, $C_6Br_2CH_3(OC_2H_3O)_3$, ent Kochen mit Essigsäureanhydrid, Kristalle (aus A.), Smp. 16 Alkalien spalten aus den genannten Br-Verbb. Br ab, doch Abspaltung nicht quantitativ. Durch $SnCl_2$ (in Essigsäurelsg Bromprod. nicht red. Bei der Bromierung (1 Mol. Br) von *phloroglucin* entsteht ein Monobromprod., das bei Behandlung säureanhydrid und CH_3COONa das *Triacetylmonobromdime glucin*, $C_6Br(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3$, lieferte, Kristalle (aus A.), Verd. alkoh. KOH spaltet daraus Br ab. Wird das im Va Kristallwasser befreite *Trimethylphloroglucin* in Eisessig mit l behandelt, so resultiert eine in feinen, weißen Blättchen (aus A sierende, bei 88° schm. *Verb.* $C_9H_9Br_3O_3$, in der *Tribromtrime hexamethylen* vorliegt. Bei der Reduktion gab diese Br-Ver methylphloroglucin zurück. Verd. Alkalien spalten alle 3 In der Kälte wirkt Essigsäureanhydrid auf die Br-Verb. nic der Hitze wird die Verb. entbromt unter Bildung von *Triacet phloroglucin*, $C_6(CH_3)_3(OC_2H_3O)_3$, Smp. 161 bis 162°. Bei Br auf den *Monomethyläther* des *Trimethylphloroglucins* er oben genannte, bei 88° schm. Tribromtrimethylphloroglucin.

J. Herzig und F. Aigner. Studien über die Alkyläther glucine. I. Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phlorogl Red. man *Dinitroanisol* bei 50° in 33%iger HCl mit Sn, de Vakuum HCl ab und entzinnt den in W. aufgenommenen Rüc H_2S, so erhält man nach dem Abdestillieren der Rk.-Fl. im im Vakuum das *salzsaure Diamidoanisol*, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2$ weiße, kristallinische, an der Luft sich rötende Masse. Bei mit ausgekochtem W., das im CO_2-Strom erkaltet war, liefert hydrat den *Phloroglucinmonomethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)(OH)_2$, 75°, Sdp.$_{12}$ 188 bis 189°. Wird dieser Ä. in Eisessig bromi langt man zum *Tribromphloroglucinmonomethyläther*, $C_6Br_3(O$ Nadeln, Smp. 123°. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanh CH_3COONa die *Diacetylverb.*, $C_6Br_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$, la bei 112 bis 114° schm. Nadeln. KOH spaltet aus dem Trib glucinmonomethyläther das Br nur teilweise ab. *Dibenzoylph monomethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$, aus dem Ä. durch C_6H_5COCl und NaOH erhalten, feine, farblose Nadeln (aus A. *Diacetylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)$ lange Nadeln, Smp. 74°. *Dinitrophenetol* (Kristalle aus Chlf.

[1]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 327—339.

analog dem Dinitroanisol red., *salzsaures Diamidophenetol*, C_6H_3 H_5)(NH_2.HCl$)_2$, das bei der Hydrolyse den *Phloroglucinmonoäthyl-* $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$, liefert, lichtgelbe, mit 2 H_2O kristallisierende hen (aus W.), Smp. der H_2O-freien Verb. 84 bis 86°, Sdp.$_{15}$ 220°. *Tr.*

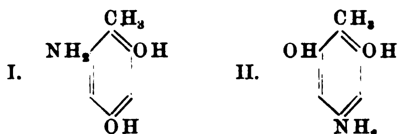
. Herzig und H. Kaserer. Studien über die Alkyläther der glucine. II. Über den Trimethyläther des Phloroglucins [1]). — Die lende Tatsache, daß bei der Alkylierung der Phloroglucine nur er erhalten werden sollen, wenn man Alkohole und HCl einwirken sowie das eigentümliche Verhalten bei der Neutralisation lassen prinzipiellen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der dritten ruppe gegen die beiden anderen erkennen. Da möglicherweise rund hierfür in der leichten Verseifbarkeit der dritten Alkoxyl- e zu suchen wäre, so haben Vff. den *Phloroglucintrimethyläther* H_3OH und HCl energisch behandelt, hierbei aber keine Verände- konstatieren können. Weitere Versuche der Vff. lehrten nun, daß rotz der entgegengesetzten Angaben aus Phloroglucin mit CH_3OH Cl einen Trimethyläther erhalten kann, wenn man die methyl- Lsg. unter Einleiten von HCl zum Sieden erwärmt und das von . und HCl befreite Rk.-Prod. mit Wasserdampf destilliert. Der er, $C_6H_3(OCH_3)_3$, bildet weiße, bei 50 bis 52° schm., in Alkali ristalle. Die Menge des gebildeten Triäthers ist von der Art des mens abhängig. *Tr.*

. Herzig und Franz Theuer. Studien über die Alkyläther der glucine. II. Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins [2]). Anschluß an die Alkylierungsversuche, welche Reisch [3]) bei den n des Mono-, Di- und Trimethylphloroglucins ausgeführt hat, unter- n Vff. zunächst die Einw. von alkoh. KOH auf den *Dimethyläther* *ethylphloroglucins* und wiederholten außerdem die Versuche von h. Von 5%iger alkoh. KOH wurde der genannte Dimethyläther verseift. Als Dimethyläther mit CH_3J und Na methyliert wurde, erte der *Trimethyläther des Methylphloroglucins*, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_3$, rbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem fruchtartigen Geruch, 140 bis 142°, erstarrt bei etwa —13° zu einer weißen, kristallini- Masse. Äthylierung des Dimethyläthers des Methylphloroglucins e den *Monoäthyldimethyläther des Methylphloroglucins*, $C_6H_2(CH_3)$ $)_2(OC_2H_5)$, asbestartiges Gefüge aus kleinen, feinen, seideglänzenden llen, Smp. 38°, Sdp.$_{16}$ 149 bis 151°. Behandelt man den Di- läther in Eisessiglsg. mit Br und verdunstet den Eisessig über so erhält man die *Bromverb.*, $C_6(OH)(CH_3)(OCH_3)_2Br_2$, Kristall- , Smp. 73 bis 74°, beständig gegen alkoh. KOH. Als Vff. den Reisch bereiteten *Tetramethylphloroglucinmonomethyläther* (Smp. n Eisessiglsg. bromierten, entstand *Dibromtetramethylphloroglucin*, $CH_3)_4Br_2$, unter Entmethoxylierung. Die genannte Verb. bildet se, lange Nadeln, Smp. 95°, und ist identisch mit dem aus Tetra- lphloroglucin durch Einw. von Br bereiteten Prod. Kocht man ibromtetramethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid, so gelangt zu einer in flachen, glänzenden Nadeln kristallisierenden *Acetyl-*

) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 804—807. — [2]) Daselbst, S. 781—794. — atsh. Chem. 20, 488; vgl. JB. f. 1899, S. 1697.

verb., $C_6O_2(CH_3)_4(OCOCH_3)Br$, vom Smp. 135°. Wird d
Darst. von Tetramethylphloroglucinmethyläther neben diesen
Öl bromiert, so scheint *Monobromtrimethylphloroglucin*, C_6H_2O
Smp. 129 bis 131°, zu entstehen.

Arthur Friedl. Über Amidoderivate des Methylphlor
— Vf. ließ NH_3 und $C_2H_5NH_2$ auf *Methylphloroglucin* einw
erhielt dabei Amidophenole, die ausgesprochene Analogie zeigt
Phloramin und Bisäthylaminophenol. Als Vf. auf Methylp
bei 0° gesättigte NH_3-Lsg. in einem mit H gefüllten Rohre i
reagieren ließ, schieden sich aus der zunächst entstehenden
längerem Stehen rhomboëdrische oder prismatische Nadeln a
dem Umkristallisieren aus Essigäther gelbliche, rosettenf
geordnete Blättchen vom Smp. 149 und 150° geben und a
phloramin, $C_7H_9NO_2$, bestehen. Zu demselben Rk.-Prod., nur
gelangt man bei Anwendung von alkoh. statt wäss. NH_3. *C*
$C_7H_9NO_2.HCl + H_2O$, honiggelbe, monokline Nadeln ($a:b:c$
$:1:0{,}8815$, $ac = 111°58'$). *Triacetylverb.*, $C_{13}H_{15}NO_5$, farbl
(aus A.), Smp. 165 bis 166°. Die Bildung dieser Triacetylve
dafür, daß in dem Methylphloramin ein Amidomethylresorc
dem eine der beiden Formeln I oder II entspricht.

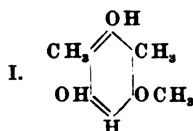


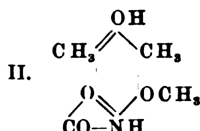
Einen experimentellen Entscheid hierfür zu erbringen, gelang
Aus dem Methylphloroglucin konnte zum Unterschied vom Ph
selbst in der Wärme nicht, durch Einw. von NH_3 ein Diami
werden. Erhitzt man hingegen Methylphloroglucin mit 33%
Äthylamin im Rohre auf 130°, so erhält man *Bisäthylaminokres*
eine sehr luftempfindliche Base darstellt. Die Rk. gelingt
längerer Einw. bei gewöhnlicher Temperatur. In diesem Falle
nach mehreren Tagen ein kristallinisch erstarrendes Öl. *C*
$C_{11}H_{20}N_2OCl_2$, feine, bei 226 bis 228° schm. Nadeln. Läßt n
$C_2H_5NH_2$, das mit 20 ccm W. verd. ist, auf 5 g Methylphlo
einer H-atm. einwirken, so tritt erst Lsg., dann Abscheidun
diäthylammoniumsalzes des Methylphloroglucins ein. Das Rohp
bei 86 bis 87° und ist zersetzlich.

Carl Bosse. Über den Stellungsnachweis im Monometh
Dimethylphloroglucins [2]). — Zur Aufklärung der Konstitutio
wurde derselbe mit Amylnitrit in die Isonitrosoverb. und di
und HCl in einen Amidokörper übergeführt. Letzterer g
Oxydation mit $FeCl_3$ ein Chinon, dessen Bildung ohne Entmeth
erfolgte, so daß (OCH_3) in o-Stellung zu einem CH_3 und in
zum anderen sich befindet und dem Ä. demnach die Formel I
Das oben genannte Amidoprod. wurde ferner in ein Tetra
und durch Erhitzen mit Harnstoff in das Carbonylderivat (II) v

[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 340—354. — [2]) Daselbst, S. 8

ninon gibt mit $SnCl_2$ das 1,4,5-Trioxy-3-methoxyxylol. Um die zu entscheiden, ob die Nitrosierung des Ä. ein Nitroso- oder Iso-prod. liefert, wurde über das Na- das Ag-Salz bereitet und letzteres I_3J in einen Methyläther verwandelt, der mit $SnCl_2$ das 3-Methoxy-xy-4-amidoxylolchlorhydrat lieferte. Letzteres wurde mit $FeCl_3$ Methoxy-5-oxy-p-xylochinon oxydiert. *3-Methoxy-5-oxy-p-xylo--4-oxim*, $C_9H_{11}O_4N$, erhält man, wenn Dimethylphloroglucinmono-äther (Smp. 99°, Sdp.$_{20}$ 192°) in absolutem A. unter Eiskühlung koh. KOH und $NO_2C_5H_{11}$ versetzt und das gebildete K-Salz mit zerlegt wird. Das Oxim bildet rötliche, verfilzte Nadelbüschel d. W.), schm. bei 166,5° unter Entw. rotbrauner Dämpfe und mit salzsaurem $SnCl_2$ in alkoh. Lsg. das *3-Methoxy-1,5-dioxy-doxylolchlorhydrat*, $C_9H_{14}O_3NCl$, weiße, seideglänzende Nadeln.





Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Chlorhydrat die *cetylverb.*, $C_{17}H_{21}O_7N = C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OCOCH_3)_2N(COCH_3)_2$, mattglänzende Blättchen, Smp. 137°. Mit $FeCl_3$ liefert das chlorhydrat das *3-Methoxy-5-oxy-p-xylochinon*, $C_9H_{10}O_4$, orange-e, faserige Nadeln, Smp. 116,5°. In salzsaurer Lsg. mit $SnCl_2$ as Chinon *3-Methoxy-2,6-dimethylphentriol*, $C_9H_{12}O_4$, farblose , Smp. 125°. *Triacetylverb.*, $C_{15}H_{18}O_7$, Smp. 76°. Schmilzt man midochlorhydrat mit Harnstoff, so resultiert *1-Oxy-3-methoxy-yl-4-amido-xylenol*, $C_{10}H_{11}O_4N$ (II), licht fleischrote Schuppen V.), Smp. 253 bis 254°. Zur Ätherifizierung des Oxims wurde das Na- als auch das Ag-Salz desselben mit CH_3J behandelt. em *Silbersalz*, $C_9H_{10}O_4NAg$, entstand der *Methyläther des Oxims*, O_4N, strohgelbe, feine Nadeln, Smp. 140°. Wendet man als ngsmaterial das Na-Salz des Oxims an, so bildet sich neben diesem läther ein aus Methylalkohol in weißen Täfelchen kristallisierendes, 9,5° schm. *Methenylderivat*, $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OH)N:CHO$. *Tr.*

. Herzig und M. Hauser. Studien über die Alkyläther der glucine. III. Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins[1]). loroglucin und Monomethylphloroglucin geben mit A. und HCl und Diäther. Bei höheren Homologen konnte bisher ein Diäther rhalten werden. Vff. zeigen nun, daß auch *Dimethylphloroglucin* ergischer Alkylierung einen Diäther liefert, der mit Jodalkyl und n einen Triäther sich umwandeln läßt. Energische Alkylierung rimethylphloroglucin gibt neben Monoäther immer freies Phloro-Behandelt man Dimethylphloroglucin in A. längere Zeit mit as und erhitzt schließlich mehrere Stunden am Rückflußkühler Einleiten von HCl, so entsteht ein Gemisch von Mono- und Di-das man durch Wasserdampfdest. trennt, wobei der Diäther flüchtig r *Diäthyläther des Dimethylphloroglucins*, $C_6(OH)(OC_2H_5)_2(CH_3)_2H$,

Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 795—803.

bildet weiße, blätterige Kristalle bzw. lange Nadeln, Smp. mit Wasserdampf nicht flüchtigen *Monoäthyläther* reinigt Vakuumdest., $Sdp._{30}$ 230°, $Sdp._{18}$ 193°, $Sdp._{13}$ 185°, weißes Kr (aus Chlf.), Smp. 134°. Ein Oxim aus dem Diäther darzustel nicht, mit C_2H_5J und KOH bildet er einen Triäther. Diese *äther des Dimethylphloroglucins* bildet aus Ä. prachtvolle, bei Kristalle. Bei der Äthylierung des Trimethylphloroglucins e *Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins*, weißes, bei 130° sch pulver (aus Chlf.). Die Bromierung des Trimethylphlorog äthyläthers führt zu dem von Rohm [1]) beschriebenen, bei Bromprod. des Trimethylphloroglucins.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. zur Darstellung von Triacetylderivaten der Oxyhydrochinone Nr. 107 508] [2]). — Die nach dem Verfahren des Patentes Nr darstellbaren Triacetate der Oxyhydrochinone werden auc wendung von Phosphorsäure statt konz. H_2SO_4 erhalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. — Ver Darstellung des $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalins. [D. R.-P. Nr. 112 Aus der β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure wird durch Versch Alkalien die $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure erhalte man nun diese Säure mit W. oder verd. Mineralsäuren, so das für die Farbstoffindustrie sehr wertvolle $\beta_1\beta_2\alpha_4$-*Triox* Dasselbe schm. bei 164 bis 165°, ist ll. in W., sll. in A. wäss. Lsg. wird durch Soda bei Luftzutritt braun, durch Fe blau gefärbt. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine in schönen Nadeln kristallisierende Acetylverb., Smp. 1 Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, Azogruppen o chromogene Gruppen in die Hälfte des Naphtalinkerns zu in welcher sich das α-Hydroxyl befindet, während die andere unberührt bleibt, wodurch die betreffenden Derivate die haben, sich mit Beizen auf animalischer und vegetabilischer kommen echt zu fixieren.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Dars $\alpha_1\beta_2\beta_3$-Trioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr. 112 176] [5]). — Die m-su Naphtalinderivate werden in der Alkalischmelze sehr leicht z Benzolderivaten aufgespalten. So erhält man aus m-Naphtalin o-Toluylsäure und aus dem Trisubstitutionsprod. des Nap beide Benzolkerne verteilt) mit zwei Substituenten in der M Oxytoluylsäuren oder m-Kresol als deren Spaltungsprodd. So $\alpha_1\beta_3$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure mit Alkalien im offenen Temperaturen unter 270°, so erhält man leicht das inter standene Trioxynaphtalin, welches, weiter verschmolzen, gla liefert. Das $\alpha_1\beta_2\beta_3$-*Trioxynaphtalin* existiert in zwei tautome Das direkt erhaltene, in kaltem W. ll. Prod., Smp. 95°, ve mit Diazoverbb. leicht zu Azofarbstoffen. Beim Umkristallis man einen bedeutend schwerer in W. l., bei 250° noch

[1]) Monatsh. Chem. 21, 498; vgl. diesen JB., S. 1116 f. — [2]) 186. — [3]) Daselbst 20, 168; vgl. JB. f. 1899, S. 1692. — [4]) Paten — [5]) Daselbst, S. 986.

welcher sich auch schwieriger mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen
gt. *Oett.*

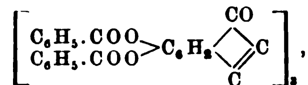
Pschorr. Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.
e von Pseudothebaol [1]). — Vf. erhielt, ausgehend von dem
itroacetvanillin und der *o-Methoxyphenylessigsäure*, eine mit dem
l isomere, von ihm als *(α)-Pseudothebaol* bezeichnete Verb. Beide
unterscheiden sich einmal durch ihre Smpp. und diejenigen
cetylverbb. und ferner auch durch ihr Verhalten gegen Alkali.
ethoxyphenyl-(v)-o-nitroacetvanillylacrylsäure, $C_{19}H_{17}NO_8$, durch
on (v)-o-Nitroacetvanillin auf o-methoxyphenylessigsaures Na in
on Essigsäureanhydrid, schwach gelb gefärbte Prismen aus sd.
ll. in A., Eisessig, Essigester, schwer l. in Chlf., Bzl., Ä., fast
P.Ä., W., Smp. 217 bis 218° (korr.). *(α)-o-Methoxyphenyl-(v)-o-*
anillylacrylsäure, $C_{17}H_{17}NO_5$, durch Behandeln der Nitrosäure
em aus Eisensulfat und konz. NH_3 hergestellten Reduktions-
, gelbe, spröde, nicht kristallisierende Masse. Daneben bildet
ch ein *Phenylcarbostyrilderivat* von der Formel $C_{17}H_{15}NO_4$, fast
Prismen aus sd. Toluol, ll. in sd. A., l. in Ä., Toluol, fast unl.
Smp. 255 bis 256° (korr.). *(α)-Pseudothebaolcarbonsäure*, $C_{14}H_6$
$_2$(OH)(COOH) (1:5:6:10), fast farblose, meist sechsseitige
en aus verd. A., ll. in Aceton, sd. A. und Eisessig, sehr schwer
, Ä., Chlf., unl. in Ligroin, Smp. 231° (korr.). *Acetyl-(α)-pseudo-*
arbonsäure, $C_{14}H_6(OCH_3)_2(OCOCH_3)(COOH)$ (1:5:6:10), flache
n aus A., ll. in A., Eisessig, Aceton, schwer l. in Toluol, Chlf.,
unl. in W., unl. in P.Ä., Smp. 220 bis 227° (korr.). *Anhydrid*,
O_{11}, unregelmäßige Blättchen aus Eisessig, wl. in sd. Chlf., fast
W., A., Ä., Bzl., Smp. 236 bis 238° (korr.). *(α)-Pseudothebaol*,
$OCH_3)_2(OH)$ (1:5:6), durch Erhitzen der Carbonsäure mit Eis-
uf 215 bis 225°, schwach rotbraun gefärbte, unregelmäßige
en, ll. in sd. A., Eisessig, Toluol, Chlf., Ä., unl. in W., Smp. 164
° (korr.), gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und konz.
einen sehr schwer l., schwefelhaltigen, blauen Farbstoff von
hnlichem Aussehen. *Acetyl-(α)-pseudothebaol*, $C_{14}H_7(OCH_3)_2$
H_3), farblose, strahlige Prismen, ll. in sd. A., Ä., Toluol, Chlf.,
W., Smp. 96 bis 97°. *Trimethoxyphenanthren*, $C_{14}H_7(OCH_3)_3$,
Einw. von Jodmethyl auf eine Lsg. von (α)-Pseudothebaol in
lkoh. KOH, farblose Blättchen, unl. in W., Smp. 135° (korr.).
$C_{17}H_{16}O_3 . C_6H_3N_3O_7$, glänzende, dunkelrote Nadeln, Smp. 126°
Dibromtrimethoxyphenanthren, $C_{14}H_5(OCH_3)_3Br_2$, durch Einw.
auf Trimethoxyphenanthren in Chlf.-Lsg., fast farblose Nadeln
essig, ll. in Ä., Chlf., Toluol, A., unl. in W., Smp. 139 bis
orr.). *Wt.*

arl Konya. Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-phentetrols [2]).
se Arbeit behandelt die Nitrosierung des Methylphloroglucin-
hyläthers. Als Ausgangsmaterial diente das nach Weidel [3]) dar-
e und esterifizierte Methylphloroglucin. Bei der Ätherifizierung
en Mono- und Diäther, letzterer nur in geringer Menge. Durch

Ber. 33, 176—183. — [2]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 316—326. —
tsh. Chem. 19, 223; vgl. JB. f. 1898, S. 1737.

Umkristallisieren aus Xylol trennt man das Äthergemisch. auf den *Methylphloroglucinmonomethyläther* in alkoh. Lsg. in CH_3COOH bei 0° eine wäss. NO_2K-Lsg. einwirken und beim längeren Stehen abgeschiedene Rk.-Prod. nach dem Tr Vakuum durch wiederholtes Umkristallieren aus A., so violette, blätterige Kristalle des bei 194° sich zers. *Nitrosom glucinmonomethyläthers*, $C_6H(CH_3)(OCH_3)(OH)_2NO$. In alk salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. red., liefert die Nitrosoverb. das *Chlor 3-Methyl-3-oxy-5-methoxy-4-amidophenols*, $C_6H(CH_3)(OH)_2($ .HCl, feine, weiße Nadeln. Beim Kochen mit Essigsäureanhy das Chlorhydrat die *Tetraacetylverb.*, $C_8H_7O_3N(C_2H_3O)_4$, s bei 178° schm. Kriställchen. Mit $FeCl_3$ gibt das in W. gel hydrat das *2-Methyl-3-oxy-5-methoxy-p-chinon*, $C_6H(CH_3)(OC$ gelblichbraune, blätterige, glasglänzende Kristalle, die bei aber schon über 160° sublimieren. Red. man das in W. s Chinon mit der berechneten Menge $SnCl_2$, beseitigt Sn mittel destilliert die wäss. Lsg. des entstandenen Hydrochinons un leiten von CO_2 im Vakuum ab, so scheidet sich aus der kon *2-Methyl-3-oxy-5-methoxyhydrochinon*, $C_6H(CH_3)(OCH_3)(OH$ Form ab. Aus Ä. und Ligroin wiederholt umkristallisiert durchsichtige Kristallnädelchen. *Triacetylverb.*, weiße, länglich Smp. 174°.

Josef Landau. Über Tridioxybenzoylenbenzol [1]). — Na-Salz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureesters, (O $(CO)_2CNa.COOC_2H_5$, mit rauchender HCl auf 150° erhitzt, unter intermediärer Bildung von Anhydrobisdimethoxydiket ein die Beizen katechubraun färbender *Farbstoff*, $(C_9H_4O_3)_x$ organischen Lösungsmitteln sehr schwer l. schwarzes, körni der als ein Abkömmling des Tribenzoylenbenzols anzuseh letzteres aus Anhydrobisdiketohydrinden unter gleichen B entsteht. Die Benzoylverb. des Farbstoffes bildet sich aus Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150°, grüne Flocken, ll. i Bzl., sehr schwer l. in anderen Lösungsmitteln. Es liegt *benzoyldioxybenzoylenbenzol*, $C_{23}H_{12}O_5$, vor:



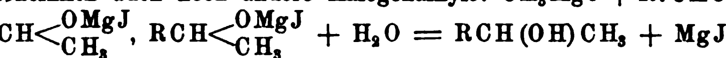
welches beim Stehenlassen mit verd. Alkalien unter Rotfärbu *dioxybenzoylenbenzol* verseift wird.

Alkohole.

V. Grignard. Über einige neue metallorganische Ve des Magnesiums und ihre Verwendung zur Synthese von Alk Kohlenwasserstoffen [2]). — Während Mg durch CH_3J nur se angegriffen wird, erfolgt in Ggw. von wasserfreiem Ä. die

[1]) Ber. 33, 2440—2442. — [2]) Compt. rend. 130, 1322—1324.

daß man kühlen muß. Läßt man nun zu dieser äth. Lsg., die auf 1 CH_3J enthält, 1 Mol. Aldehyd oder Keton fließen, so tritt fte Rk. ein, und man erhält, wenn man die gebildete Verb. mit an- ertem W. zers., einen sekundären oder tertiären A. Alkylbromide jodide bis mit 5 C-Atomen, sowie Benzylbromid geben diese Rk., cheinlich auch noch andere Halogenalkyle: $CH_3MgJ + R.CHO$



$$CH{<}^{OMgJ}_{CH_3},\ RCH{<}^{OMgJ}_{CH_3} + H_2O = RCH(OH)CH_3 + MgJ$$

Vf. hat mittels dieser Methode eine Reihe von bekannten und sekundären, sowie tertiären Alkoholen bereitet. Von den noch beschriebenen sind folgende dargestellt worden. *Phenylisobutyl-ol*, $C_6H_5CH(OH)C_4H_9$, aus Benzaldehyd und Isobutylbromid er-, farblose, schwach riechende, viscose Fl. $Sdp._9$ 122°. *Dimethyl-lcarbinol*, $C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$, aus Acetophenon und CH_3MgJ ge-en, farblose, wenig bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, $Sdp._{10}$ 95°. *Dimethylbenzylcarbinol*, $C_6H_5CH_2.C(OH)(CH_3)_2$, aus Aceton $C_6H_5CH_2MgBr$, farblose, schwach riechende, viscose Fl., $Sdp._{10}$ bis 105°. Wendet man Aldehyde oder Ketone an, bei denen eine lte Bindung in der Nähe der funktionierenden Gruppe ist, so er- man einen unbeständigen A., der selbst beim Destillieren im Vakuum spaltet. So erhielt Vf. aus Mesityloxyd und CH_3MgJ das *Di-l-2, 4-pentadiën-2, 4*, $CH_3.C(CH_3):CH.C(CH_3):CH_2$, vom $Sdp._{750}$ 93°. *Tr.*

I. v. Soden und W. Rojahn. Über die Auffindung eines aro-chen Alkohols im deutschen Rosenöl[1]). — Vff. haben den *Phenyl-lkohol*, $C_8H_{10}O = C_6H_5.CH_2.CH_2OH$, aus dem Rückstandswasser utschen Rosenöldest., sowie aus dem deutschen Rosenwasser iso- und denselben im deutschen Rosenöl nachgewiesen. Letzteres t nur Bruchteile von Prozenten, das Rosenwasser hingegen ver-smäßig größere Quantitäten. Der isolierte *Phenyläthylalkohol* sd. 8,5 bis 219°, $D.^{15}$ 1,024. *Acetal*, Sdp. 232°, $D.^{15}$ 1,038. Die Oxy- des A. mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 gab neben geringen Mengen von äure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Benzaldehyd Spuren von lacetaldehyd, sowie vorwiegend den *Phenylessigsäureester des Phe-ylalkohols*, $C_{16}H_{16}O_2$, schöne, lange Nadeln, Smp. 28°, Sdp. 330° geringer Zers. Vff. haben schließlich den Phenyläthylalkohol noch Reduktion aus Phenylacetaldehyd dargestellt und konnten die tät beider Prodd. nachweisen. *Tr.*

Heinrich Walbaum. Über das Vorkommen von Phenyläthyl-l in Rosenblüten[2]). — Vf. hat getrocknete Rosenblätter, die vom befreit waren, mit Ä. extrahiert und das Extrakt, welches eine tige, grüne Masse bildete, mit Wasserdampf destilliert. Aus dem g trüben W. wurde durch Kohobation und Ausschütteln mit Ä. aunes Öl erhalten und aus diesem durch fraktionierte Dest. der le *Phenyläthylalkohol* gewonnen. Derselbe bildet ein farbloses, ehm riechendes Öl, $Sdp._{11}$ 99 bis 101°, $Sdp._{743}$ 221 bis 222°. Die tion des genannten A. führte mit $KMnO_4$ zu Benzoësäure, wäh-

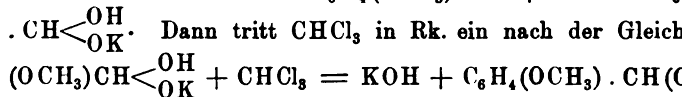
---

Ber. 33, 1720—1724. — [2]) Daselbst, S. 2299—2302.

rend Oxydation mit CrO_3 den Phenylacetaldehyd und Pheny lieferte. *Phenylurethan des Phenyläthylalkohols*, aus dem A. und prismatische, bei 79 bis 80° schm. Kristalle. Vf. hat den Pl alkohol auch synthetisch dargestellt und erwies sich derselb seinen Eigenschaften mit obigem Prod. identisch. Außer de äthylalkohol enthielt das aus den trockenen Rosenblättern Öl noch eine wie *Octylaldehyd* riechende, mit $NaHSO_3$. r Fraktion ($Sdp._{11}$ 70 bis 95°). Auch das aus frischen Ros mittels P.Ä. extrahierte Öl enthielt reichliche Mengen Pl alkohol.

H. v. Soden und W. Rojahn. Über das Vorkommen d äthylalkohols in Rosenölen [1]). — Im Anschluß an ihre erste M bemerken Vff., daß der *Phenyläthylalkohol* sich in dem aus R mit Wasserdampf destillierten Öle nur in geringer Menge de finde, weil er infolge seiner Wasserlöslichkeit fast vollstän destillierte W. übergeht. Nach Schätzung dürfte das Öl erhe als 30 Proz. dieses Alkohols enthalten. Vff. wahren sich ferner und Stephan gegenüber die Priorität bezüglich der Auffind Alkohols im Rosenöl. Im Anschluß hieran wird die Untersuch französischer Handelsprodd. beschrieben, der sog. *Rosenpo* Tombarel frères, die durch Maceration frischer Rosen mi Fett gewonnen wird, und eines als „*Rose pure*" bezeichneten von L. Pillet aus frischen Rosenblättern durch Extraktion flüchtigen Lösungsmittel bereitet wird. In beiden Präpara sich reichliche Mengen Phenyläthylalkohol nachweisen, auch garische (türkische) Rosenöl enthielt kleine Mengen dieses Alkoh

S. Lebedew. Untersuchung des Trichlormethyl-ortho phenylcarbinols [3]). — Die Arbeit bildet ein Glied in einer Untersuchungen, die die Gewinnung und das Studium der s α-Trichlorcarbinole und ihrer Verwandlung in as-α-Dichloräth Zwecke haben. o-Methoxybenzaldehyd wurde zu einem al Gemenge von fein pulverisiertem KOH, trockenem Ä., Chlf. geglühtem CaO hinzugesetzt. Zuerst wird der Kolbeninhalt in dem die Rk. stattfindet: $C_6H_4(OCH_3)CHO + KOH = C_6$



$. CH{<}^{OH}_{OK}$. Dann tritt $CHCl_3$ in Rk. ein nach der Gleich

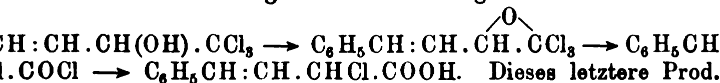
$(OCH_3)CH{<}^{OH}_{OK} + CHCl_3 = KOH + C_6H_4(OCH_3) . CH(O$

Der Kolbeninhalt wird dann wieder flüssiger. Das erhalten *methyl-o-methoxyphenylcarbinol*, $C_9H_9O_2Cl_3$, $Sdp._{12}$ 174, $D.^0_0$ 1,4 flüssiger, goldgelber Sirup, ll. in Ä., schwer l. in Ligroin. Spä es der Vf. in Form von Kriställchen, Smp. 53°. Beim Beha Acetylchlorid entsteht aus ihm der *Essigester des Trichlormet oxyphenylcarbinols*, $C_{11}H_{11}O_3Cl_3$, prachtvoll ausgebildete, metrische Kristalle, Smp. 58°. Nun hat Jocitsch [4]) gezeig der Einw. von Zn-Feilspänen auf die alkoh. Lsgg. des α-Trichl

[1]) Ber. 33, 3063—3065. — [2]) Daselbst, S. 1720; vgl. vorstehen [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 197—207. — [4]) Daselbst 30, 92 JB. f. 1898, S. 911.

sters as-Dichloräthylene entstehen nach der Rk. $CH(R)(CCl_3)O$ $H_3 + Zn = ZnCl(O.CO.CH_3) + R.CH:CCl_2$. Die Dichlor-ne werden dabei teilweise zu Monochloräthylen und Äthylen red. handelte auf diese Weise den Trichlormethyl-o-methoxyphenylcar-cetylester und erhielt das *o-Methoxydichlorstyrol*, $CH_3O.C_6H_4$ CCl_2, farblose Fl. von angenehmem Geruch, $Sdp._{12}$ 123 bis 125°, 2899, $D._0^{21}$ 1,2701. Aus dem Destillationsrückstande wurde noch erb., Smp. 108°, isoliert, die, nach der Bestimmung des Mol.-Gew. der Schmelzpunktsdepression, als *Dichlormethyl-o-methoxyphenyl-olessigester*, $H.CO(CHCl_2)(C_6H_4OCH_3).COCH_3$, anzusprechen ist. rmt man das o-Methoxydichlorstyrol während 6 Stdn. auf dem rbade mit alkoh. KOH, so erhält man nach der Entfernung eines welches sich dabei bildet, Kristalle vom Smp. 123°, ll. in heißem lie sich als *o-Methoxyphenylessigsäure* erwiesen haben. Es fand lie Rk. statt: $CCl_2:CH.C_6H_4OCH_3 + 2KOH = CH_3O.C_6H_4$ $COOH + 2KCl$. *Lw.*

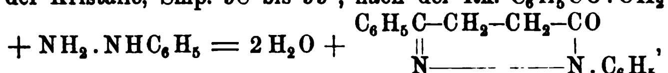
. Drboglaw. Synthese des Trichlormethylstirylcarbinols und Umwandlung bei der Einwirkung einer 5%igen wässerigen Lö-von KOH[1]). — Setzt man Zimtaldehyd zu einem mit Schneewasser lten Gemenge von Ä., Chlf., gepulvertem KOH und gebranntem um die Verharzung zu vermeiden, muß man den Zimtaldehyd auf zusetzen, nur 1 Stde. schütteln und dann sofort weiter ver-en), so finden folgende Rkk. statt: $C_6H_5CH:CH.CHO + KOH$ $H_5CH:CH.CH\!<^{OH}_{OK}$; $C_6H_5CH:CH.CH\!<^{OH}_{OK} + CHCl_3 = C_6H_5CH$ $CH(OH).CCl_3 + KOH$. D. h. es bildet sich *Trichlormethylstiryl-ol*, büschelartig verwachsene kleine Nadeln, Smp. 67°, ll. in Ä., l. in W. Erwärmt man dieses Carbinol im zugeschmolzenen Rohr 30°, so entsteht *Benzoylpropionsäure*, Smp. 116 bis 117,5°. Ihre g ist so zu erklären, daß meist Phenyloxycarbonsäure sich auch der Rk. bildet: $C_6H_5CH:CH.CH(OH).CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5CH$ $CH(OH).COOH + 3HCl$. Diese lagert sich dann unter dem sse der HCl in γ-Ketonsäure um nach der Gleichung: C_6H_5CH $CH(OH).COOH \longrightarrow C_6H_5COCH_2CH_2COOH$. Erhitzt man das ol mit Acetylchlorid (4 Moll.) auf dem Wasserbade, so entsteht *richlormethylstirylcarbinolessigester*, $C_6H_5CH:CH.CH(O.COCH_3)$ dicke, gelbliche Fl., $Sdp._{20}$ 160 bis 165°. — Nun hat Faworsky Einw. von wäss. KOH auf α-Trichlorcarbinole folgende Reihen-ufgestellt: zuerst bildet sich ein unbeständiges Oxyd, das sich in nhydrid isomerisiert, welches sich weiter in α-Chlorsäure ver-lt. Diese kann nun bei weiterer Einw. von KOH entweder eine säure oder eine ungesättigte Säure liefern, während Semjenow[2]) ptet, daß nur α-Oxysäuren, aber keine Säuren der Acrylsäurereihe nen können. Das Trichlormethylstirylcarbinol hätte also unter Einflusse von KOH folgende Umwandlungen erleiden müssen:



$H:CH.CH(OH).CCl_3 \longrightarrow C_6H_5CH:CH.\overset{O}{CH.CCl_3} \longrightarrow C_6H_5CH$ $.COCl \longrightarrow C_6H_5CH:CH.CHCl.COOH$. Dieses letztere Prod.

J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 216—230. — [2]) Daselbst 30, 1009.

hätte nun weiter entweder $C_6H_5CH:C:CH.COOH$ oder, n
jenow, ausschließlich eine Oxysäure, $C_6H_5CH:CH.CH(O$
liefern können, die sich nach den Beobachtungen von F
Benzylpyrotraubensäure, $C_6H_5CH_2.CH_2CO.COOH$, hätte
müssen. Als nun der Vf. das Trichlormethylstirylcarbinol
5 %igen wäss. KOH-Lsg. übergoß und während zweier W
gewöhnlicher Temperatur stehen ließ, bildete sich *Benzoylpr*
$C_6H_5CO.CH_2CH_2COOH$, Smp. 116 bis 117,5°, die auch
Analyse ihres *Ca-Salzes*, $(C_{10}H_9O_3)_2Ca + 4H_2O$, nachgewie
Das wurde noch durch die Einw. von Phenylhydrazin beim
während 6 Stdn. auf dem Wasserbade (die Substanzen mü
ganz rein sein, sonst kristallisiert das Prod. nicht aus) bew
der Kristalle, Smp. 98 bis 99°, nach der Rk. $C_6H_5CO.CH_2$



Das erklärt sich, in Übereinstimmung mit der Ansicht von F
durch folgende Rkk.: $C_6H_5CH:CH.CHCl.COOH - HCl =$
$:CH.COOH$; $C_6H_5CH:C:CH.COOH + 2H_2O = C_6H_5CHO$
$CH_2.COOH = H_2O + C_6H_5CO.CH_2CH_2COOH$, während
Semjenow die Benzylpyrotraubensäure hätte bilden sollen
intermediäre Bildung der Phenylallencarbonsäure nachzuweis
das Trichlormethylstirylcarbinol mit einer 5 %igen Na-Alkohol
Kälte während 6 Tagen behandelt. Die Säure konnte nicht ana
den, da sie eine harzartige Masse darstellt, aus der Analyse des
$C_{10}H_7AgO_2$, aber kann man schließen, daß in der Tat die P
carbonsäure vorliegt. Bei Einw. von wäss. KOH auf diese Sä
dann auch die Benzoylpropionsäure, Smp. 116 bis 117,5°, erh

V. Auger. Über das Oxyd des Diphenylmethanols [2]
Ätheroxyd des Diphenylmethanols, $(C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5$
Linnemann durch längeres Erhitzen des Benzhydrols erhalt
Andererseits haben Thörner und Zincke aus Benzopina
anderen Prodd. das Oxyd des Benzhydrols durch H_2O-Absp
halten, dem sie aber die Formel $(C_6H_5)_2C\overset{O}{\wedge}C(C_6H_5)_2$ zuspre
nun zu entscheiden, welche Formel diesem Ätheroxyd zuk
Vf. zunächst die Versuche von Friedel und Balsohn wied
welchen durch Einw. von sd. W. auf Diphenylbrommethan
und dessen Oxyd erhalten worden war, und konstatierte e
Resultat. Als Vf. schließlich das genannte Bromid in Lig
ZnO behandelte, gelangte er zu einer guten Ausbeute an
Wiederholung aber der Versuche von Thörner und Zinc
die oben angeführte Formel aus der Tatsache ableiteten, daß
das Oxyd quantitativ in β-Benzopinakolin, $(C_6H)_3\text{-}C.CO.$
wandelt, zeigte sich, daß genannte Autoren sich geirrt habe
somit gar kein Grund vorliegt, die von Linnemann, und vo
und Balsohn aufgestellte Formel zu verlassen.

---

[1]) Ann. Chem. **299**, 28; JB. f. 1897, S. 2037. — [2]) Bull. so
23, 336—338.

eorg Cohn. Notiz über das Tetramethyldiamidodiphenylmethan hnliche Substanzen[1]). — Zur Darst. von *Tetramethyldiamido-ylmethan* erhitzt Vf. Dimethylanilin mit 40%iger Formaldehydlsg. 5%iger HCl einige Stunden auf dem Wasserbade und scheidet se dann durch NH_3 ab. Die Säuremenge ist so zu bemessen, e eben zur Lsg. des Dimethylanilins ausreicht. Die Ausbeute ist tativ. Überschüssige Säure oder Aldehyd erzeugen dickflüssige nsationsprodd. *Dimethylamidobenzylalkohol*, dessen Darst. bei von viel Mineralsäure zu erwarten war, konnte Vf. nicht erhalten. ormaldehyd konnte *Dimethyl-o-toluidin* nicht kondensiert werden. l verlief jedoch die Kondensation beim *Diäthylanilin*. Form-d reagierte mit *Methyldiphenylamin* sehr energisch und führt zu ziert zusammengesetzten Prodd., die verschieden sind, je nachdem nit oder ohne HCl arbeitet. Erhitzt man die Base mit Formalde-. und Eisessig auf dem Wasserbade, so resultiert ein Öl, das in rniges, gelblich weißes Pulver übergeht. Dieses Prod. ist in Eis-inter Zusatz von etwas HCl ll. und gibt eine solche Lsg. mit fein ertem $K_2Cr_2O_7$ blau gefärbte Substanzen. Der reine Farbstoff ein tiefblaues, indigoähnliches Pulver. *Tr.*

. Trillat. Über das unsymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyl-[2]). — Das *Tetramethyldiamidodiphenyläthan*, $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3.CH$ $.N(CH_3)_2]_2$, erhält man bei Einw. von Acetal, $CH_3CH(OC_2H_5)_2$, methylanilin. Zu diesem Zwecke oxydierte Vf. mit W. verd. A. er theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, ließ die Mischung einige Stunden stehen und destillierte das aus Acetal, CH_3COH, d A. bestehende Gemisch ab. Erhitzt man jetzt dieses Gemisch Zufügen von Dimethylanilin mit $H_2SO_4(1:5)$ in einer Druckflasche re Tage bei niederer Temperatur, so erhält man nach dem Ab-ieren der überschüssigen Base und mehrmaligem Umkristallisieren k.-Prods. aus Ligroin das Tetramethyldiamidodiphenyläthan in weißer, bei 68 bis 69° schm. Blätter, die an der Luft sich röten, W. und l. in Ä., A., Chlf. und Ligroin sind. Die essigsaure Lsg. nit PbO_2 eine schöne blaue Färbung. *Tr.*

. Trillat. Studium einiger Derivate der Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$[3]). gt man zu der mit einem Kältegemisch behandelten Lsg. der base $C_{18}H_{24}N_2$ in Eisessig PbO_2 und zers. nach vollendeter Rk. die sche Pb-Verb. mit NaOH, so erhält man das der genannten Base echende *Carbinol*, $C_{18}H_{24}ON_2 = CH_3.C(OH).[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, aune, in Säuren mit blauer Farbe sich lösende Masse. Dargestellt eschrieben sind ferner folgende Derivate. *Platinsalz*, $C_{18}H_{24}N_2$ $l.PtCl_4$, orangefarbene Prismen, Smp. 210 bis 211° unter Zers.; *ydrat*, $C_{18}H_{24}N_2.2HCl$, weißes Kristallpulver, Smp. 225° unter *Saures Sulfat*, $C_{18}H_{24}N_2.2H_2SO_4$, hygroskopische Kristalle (aus np. 188 bis 189°. *Acetat*, $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_4O_2$, lange Nadeln, die sich an der Luft rot färben. *Bromäthylat*, $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_5Br$, weiße nen, Smp. 224 bis 225°. *Jodäthylat*, $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_5J$, schöne Nadeln, Smp. 228 bis 230°. Die analog dargestellten Brom-,

Chemikerzeit. **24**, 564. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 18—20. — [3]) Da-S. 20—24.

bzw. Jodmethylate bilden weiße, in A. und W. l. Verbb. Be
Br bzw. J auf die Lsg. der Base in Essigsäure wurden amo
beständige *Verbb.*, $C_{18}H_{21}Br_3N_2$ und $C_{18}H_{21}N_2J_3$, erhalten
nitroverb., $CH_3CH[C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2]_2$ (schwach gefärbte
stalle, Smp. 195 bis 196°), erhält man bei Einw. von HNO
die Leukobase in Ggw. von Essigsäure.

A. Trillat. Einwirkung von salpetriger Säure auf
base $C_{18}H_{24}N_2$ [1]). — Vf. ließ auf eine, auf —8° abgekühl
Leukobase in verd. HCl eine NOONa-Lsg. einwirken und ge
bei zu einer in schönen gelben Nadeln kristallisierenden,
164° schm. Verb., welche als *p-Nitrodimethylanilin*, $NO_2.C_6H$
erkannt wurde. Es ist infolgedessen das Mol. der Leukobas
worden. Als Vf. in analoger Weise $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$
trat gleichfalls Aufspaltung dieser Base ein und als Rk.-Prod
dasselbe p-Nitrodimethylanilin.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Dars
Farbstoffen aus o-Chlormonoäthyl-(methyl-)p-amido-m-tol
[D.R.-P.Nr. 106 722] [2]). — Kondensiert man den nach Patent N
dargestellten monoäthylierten bzw. monomethylierten *o-Chl*
m-toluylaldehyd mit alkylierten, zum Teil metasubstituierten a
Aminen und oxydiert die entstandenen Leukobasen, so erhäl
äthylierte und zugleich zum Methankohlenstoffatom orthos
Farbstoffe der *Triphenylmethanreihe.* Der mit Dimethy
o-Chlormonoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd erhaltene Far
gelbgrün metallglänzende, in W. mit blauvioletter Farbe l
NH_3 entfärbt langsam unter Fällung der Carbinolbase. Ver
statt Dimethylanilin Diäthylanilin, so entsteht ein rötlich bro
der Farbstoff, der etwas blauer färbt. Ähnliche Farbstoffe
m-Chlordialkylanilin und statt des äthylierten Aldehyds *o-*
methyl-p-amido-m-toluylaldehyd.

The Clayton Aniline Co., Limited, in Clayton-
Verfahren zur Darstellung echter Triphenylmethanfarbstoffe
Nr. 108317] [4]). — o-Nitrobenzaldehyd, o-Nitro-m-Chlorbenza
o-Nitrodichlorbenzaldehyd werden mit Methyl- oder Äthyl
oder deren Sulfosäuren kondensiert und die Leukoverbb. ox
aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *äthylbenzylanilinsulfosaurem N*
gestellte Farbstoff stellt ein dunkles, in W. mit blaugrüne
Pulver mit Cu-Glanz vor. Er färbt Wolle und Seide in k
grüner Nuance und ist sehr widerstandsfähig gegen Seife u
Die aus den anderen Aldehyden hergestellten Farbstoffe
gleichen Echtheitseigenschaften.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in B
fahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanre
Nr. 109664] [5]). — Durch Kondensation von *Tetraalkyld*
hydrolen mit o-Toluidin bzw. dessen Alkylderivaten mitt
H_2SO_4 erhält man Leukobasen, welche durch Oxydation vi
stoffe liefern, während die unter Anwendung derselben K

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 24—27. — [2]) Patentbl. 21, 61. —
20, 849; vgl. JB. f. 1899, S. 1886. — [4]) Patentbl. 21, 303. — [5]) Das

Verfahren des Patentes Nr. 96230 [1]) hergestellten Konden-
d. bei der Oxydation grüne Farbstoffe geben. Nach einem
atent derselben Firma. unter demselben Titel, D. R.-P.
[2]), können statt des o-Toluidins auch andere in der o-Stellung
substituierte Amidoderivate der Benzolreihe zur Anwendung
Oett.

verke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten. [D. R.-P.
1] [3]). — Durch Einw. der Salze aromatischer Basen auf die
en des Patentes Nr. 106497 [4]) beschriebenen, aus primären
n Aminen und Benzylidenverbb. entstehenden Basen erhält
der Diamidotriphenylmethanreihe, $C_6H_5.CH<\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\NHC_6H_5\end{smallmatrix}$
ph $= C_6H_5.CH<\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\Alph\,NH_2\end{smallmatrix} + NH_2C_6H_5$. Die auf diese
ltenen einfachen, gemischten und substituierten, zum Teil
nnten Diamidotriphenylmethanbasen bilden ein wertvolles
r Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen und Phenylacridin-
Oett.

ntzsch. Zur Kenntnis der Salze und Basen aus Triphenyl-
stoffen [5]). — Vf. beschreibt folgende Verbb.: *Tribromhydrat
violettleukohydrats*, $OH.C.[C_6H_4N(CH_3)_2]_3.3HBr$, entsteht,
in die Ä.-Acetonlsg. der Carbinolbase bei etwa — 15° trocke-
nleitet; frisch bereitet ist das Salz farblos. *Tribromhydrat
violetts*, $BrN(CH_3)_2:C_6H_4:C:[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.2HBr$, bereitet
origen Salze analog, aber in Chlf.-Lsg., gelbrotes bis feuer-
r. Leitfähigkeitsbestimmungen dieser beiden vorgenannten
en, daß das Farbstoffsalz infolge stärkerer Hydrolyse viel
t als das Carbinolsalz. Das Carbinoltribromhydrat verhält
lektrisch wie ein normales Triamidotriphenylmethansalz. Das
ribromhydrat wird hingegen fast völlig gespalten in normal
nicht hydrolysiertes Monobromhydrat und 2 Moll. HBr. Vf.
die normalen Triamidobasen in diesem Falle gewissermaßen
$)_3$, die Farbbasen mit KOH. Nicht so scharf ausgeprägt
examethylviolett sind die Gegensätze zwischen Carbinol- und
eim Pararosanilin. An die *echten Farbammoniumbasen* und
oniumbasen der aus Rosanilinfarbstoffen entstehenden Basen
ch die *Imid- oder Anhydridbasen*, die farbig und ätherl. sind
uren, selbst CO_2, sofort die Farbstoffsalze regenerieren. Hier-
die von Homolka aus Neufuchsin und KOH erhaltene
wahrscheinlich die Zus. $(NH_2.C_6H_2)_2:C:C_6H_4:NH$ hat, also
id des echten Rosaliniumhydrats, $(NH_2.C_6H_4)_2:C:C_6H_4:NH_2$
ellt. *Tr.*

moult. Beziehung zwischen der chemischen Konstitution
ylmethanfarbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässe-
ngen [6]). — Vf. hat eine große Anzahl künstlicher Farbstoffe

ntbl. 19, 252; vgl. JB. f. 1898, S. 1762. — [2]) Patentbl. 21, 957.
st, S. 823. — [4]) Daselbst, S. 5; vgl. diesen JB., S. 1059. — [5]) Ber.
). — [6]) Compt. rend. 131, 839—842.

spektroskopisch geprüft, konnte aber nur bei den Farbstoffe
phenylmethanreihe eine Beziehung zwischen den Bändern im
und der Konstitution ermitteln. Die *Triphenylmethanfarbsto*
wie es der allgemeine Fall ist, wenigstens zwei tertiäre N-
p-Stellung zum centralen C aufweisen, geben in wäss. Lsg. ei
tionsspektrum mit leuchtendem rotem Band. Enthält die L
in 1000 Liter W., so liegt bei einer Dicke von 6 mm die
Bandes in einer unveränderlichen Lage ($\lambda = 6860$) für
Farbstoffe, welche nicht mehr als zwei tertiäre N-Atome enth
Lage ist eine verschiedene ($\lambda = 6660$), aber unveränderlich
tertiären N-Atomen.

Charles Camichel. Bemerkungen zu der Arbeit von
Beziehungen zwischen chemischer Konstitution der Tripher
farbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässerigen Lösu
Vf. bemerkt zu der Mitteilung von Lemoult[2]), daß er frühe
gemeinsam mit Bayrac an den verschiedenen *Indophenolde*
Tatsache beobachtet habe, daß, wenn man dem Mol.-Gew. die
entsprechende Mengen in demselben Vol. des Lösungsmitte
Bzl. usw.) auflöst, die verschiedenen Systeme solcher Lsgg
Band in unveränderlicher Lage aufweisen. Die Beobachtu
Lemoult bestätigen das früher vom Vf. aufgestellte Gesetz.

Otto Fischer. Notiz über die Ätherifizierung von
carbinolen durch Alkohole[4]). — Bittermandelölgrün wird dur
mit A. oder längeres Stehen seiner alkoh. Lsg. leicht ätherifi
hat nun das Verhalten anderer Alkohole auf Carbinolbasen g
erhielt z. B. den *Methyläther der Malachitgrünbase*, $C_{24}H_{28}O$
bei 150 bis 151° schm. Blättchen), als er eine konz. Lsg. d
Holzgeist stehen ließ. Der *Äthyläther* wird am besten erhal
man die Base mit A. unter Druck auf 110 bis 120° erhitzt.
Blättchen oder warzenartige Kristalle, Smp. 162°. *Benzyläther*,
entsteht, wenn die Base mit Benzylalkohol auf 170° im Ölb
wird. Weiße, seideglänzende Nädelchen, die bei 195° erwe
bei 198° schm. Verd. Säure spaltet den Benzylalkohol in d
wieder ab.

G. v. Georgievics. Zur Kenntnis der gefärbten Ro
und ihrer Färbungen[5]). — Vf. hat früher[6]) eine *gefärbte*
ammoniumbase beschrieben, deren Existenz jedoch von H. V
gefochten wurde. Vf. macht nun, nachdem durch die Mitt
A. Hantzsch und G. Osswald[8]) die Existenz der *p-Rosanilina*
base erwiesen ist, weitere Mitteilungen über seine gefärbte
handelt sich zunächst um die Löslichkeit dieser Base in
Chlf. Beide Lsgg. reagieren, wenn man das Lackmuspapie
Lsgg. legt, alkalisch. Leitet man CO_2 in die orangegelbe ät
Rosanilinammoniumbase, so entsteht rotes Carbonat. Die fa

[1]) Compt. rend. **131**, 1001—1002. — [2]) Daselbst, S. 839; vgl. v
Referat. — [3]) Compt. rend. **122**, 193; vgl. JB. f. 1897, S. 211. —
3356—3357. — [5]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 301—306. — [6]) Mon
17, 4—12; vgl. JB. f. 1896, S. 1212. — [7]) Ber. **29**, 1541 u. 2677;
1896, S. 1213 u. 1214. — [8]) Ber. **33**, 285; vgl. Kap. Theorie der F

rbinolbase ist im Gegensatz dazu durch CO_2 nicht fällbar. ch als in festem Zustande verändert sich die Ammonium-ss. Lsg., indem sie den Charakter eines Salzes annimmt. lich entsteht durch Isomerisierung die Carbinolbase, die sich moniumbase zu einer salzartigen Verb. vereinigt. Die Rot- Carbinolbase beim Liegen, sowie die rote Färbung, welche osanilinlsg. auf Filtrierpapier hervorruft, wäre durch die rosanilinsaurem Rosanilin zu erklären. *Tr.*

Weil. Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase (Er- — Die *„rote Rosanilinbase"*, welche v. Georgievics [2]) verd. Fuchsinlsg. und NaOH erhalten haben will, hatte Vf. menge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin dem Bestandteil erklärt. Da die Behauptung von seiten vics trotz des Einspruchs des Vfs. in der Literatur Auf-nden hat, so kommt Vf. nochmals auf diesen Gegenstand l zeigt durch entsprechende Versuche, daß die rote Farbe eht und fällt mit deren Fuchsingehalt. *Tr.*

yewetz. Über die Zusammensetzung der Verbindungen, Fuchsin und Farbstoffen mit saurem Chromophor erhalten — Es handelt sich in dieser Arbeit um die Verbb. des Fuch-uren Farbstoffen, deren saure Funktion des Chromophors Substitution von sauren Gruppen verstärkt ist und 2. durch t basischer Gruppen geschwächt ist. Zur Darst. solcher de eine gesättigte und titrierte wäss. Lsg. von reinem kri- *Fuchsin*, ($C_{20}H_{20}N_3Cl + H_2O$), welche 4,095 g im Liter wendet. Zu einer solchen Lsg. wurde dann eine wäss. Lsg. Farbstoffes gegeben und probiert, welches Vol. dieser Lsg. ndigen Fällung des Fuchsins nötig ist, ohne daß ein Über-urem Farbstoff vorliegt. Der Niederschlag wurde dann gut und bei 50 bis 60° getrocknet. Die Zus. solcher Verbb. er-us den zum Fällen angewandten Farbstoffmengen oder da- man, sofern der saure Farbstoff in saurem W. unl. ist, das t HCl-haltigem W. extrahiert. Saure Farbstoffe der ersten den folgende mit Fuchsin in Verb. gebracht: *o-Mononitro- -Dinitrophenol*, *Pikrinsäure*, *Martiusgelb*, *Mononitroresorcin*, *oxim*, *Alizaringelb*, *Phtaleïne (Uranin*, *Eosin*, *Erythrosin)*, *re*, *Chromviolett*, *Alizarin*, *Alizarinorange*, *Alizarinrot S*. Von offen der zweiten Klasse sind berücksichtigt: *Aurantia (Hexa-ylamin)*, *Chromblau*, *Amidoalizarin* und *Alizarinblau*. *Tr.*

yewetz. Über die Verbindungen von sauren Farbstoffen em Chromophor mit Fuchsin [4]). — Es werden in dieser Arbeit Farbstoffe berücksichtigt, die aus dem basischen Fuchsin Farbstoffen entstehen, welche durch Eintritt von SO_3H den rakter erlangt haben, z. B. sulfonierte Azofarbstoffe, Ros-ine, Thiazol- and Azothiazolfarbstoffe. Über die Verbb., hsin mit sulfonierten Azofarbstoffen liefern, ist schon an

. 33, 3141—3144. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 4; vgl. JB. f. 1896,) Bull. soc. chim. [3] 23, 618—627; Compt. rend. 130, 1770—1773. oc. chim. [3] 23, 771—784.

anderer Stelle[1]) berichtet worden. Der zweite Teil der Arb die Verbb., welche aus Fuchsin und sulfonierten Derivate phenylmethans entstehen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, *Fuchsin* sich mit 1 Mol. *Alkaliblau*, 2 Moll. Fuchsin sich *Säureviolett 4 BN*, ferner 3 Moll. Fuchsin mit 1 Mol. *Säur* und 4 Moll. Fuchsin mit 1 Mol. *Sulfofuchsin* verbinden. Teil behandelt Sulfonsäure- oder Carboxylderivate von welche sich vom Chinonimid ableiten. *Gallanilindigo, Gallanil naphtin* und *Rosindulin* verbinden sich mit je 1 Mol. Fuchsi *Azocarmin* sich mit 2 Moll. Fuchsin verbindet. Von den Thiazolen und Azothiazolen verbinden sich 1 Mol. *Thiofla* 1 Mol. *Primulin* mit je 1 Mol. Fuchsin, während 1 Mol. sowie 1 Mol. *Erika B* sich mit 2 Moll. Fuchsin vereinigen.

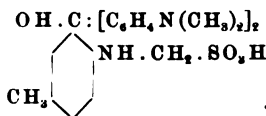
Seyewetz. Über die Zusammensetzung von Verbind Fuchsin und sulfonierten Azofarbstoffen[2]). — Um den Ein mitteln, welchen die Zahl der SO_3H-Gruppen ausübt, li *Fuchsin* Naphtylaminbraun, $NaSO_3.C_{10}H_6N:N.C_{10}H_7$, Ponc $.N:N.C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$ und festes Rot D, $NaSO_3.C_{10}H_6$ $(OH)(SO_3Na)_2$, einwirken. Die genannten Farbstoffe verbind 1, 2 und 3 Moll. Fuchsin, wenn nur so viel Alkali zugegen SO_3H-Gruppen in SO_3Na übergeführt sind. Wird beim Na braun durch Alkali auch noch OH in ONa verwandelt, so erhä zweite Verb. aus 1 Mol. Braun und 2 Moll. Fuchsin. Wird in Chrysoin, Orange I und II nur SO_3H in SO_3Na umgesetzt, diese Farbstoffe mit Fuchsin Verbb. aus gleichen Moll. W Alkali außer den SO_3H auch die OH-Gruppe angegriffen, s Verbb. aus 1 Mol. Farbstoff und 2 Moll. Fuchsin. Mit 2 Mo verbinden sich ferner folgende 2 (SO_3H)-Gruppen enthaltende Ponceau, Chromotrop 2R, Chrombraun RR, festes Gelb A, Brillant-Croceïn M, Kongorot, Diaminschwarz BO. Chrombraun 3 Mol. Fuchsin, es ist der einzige von diesen Farbstoffen, be Gruppen in einem anderen als dem sulfonierten Kern enth Läßt man auf Fuchsin Naphtylaminbraun, Benzoorange schwarz BO, Ponceau 5R und Diaminblau in Ggw. von so einwirken, als nötig ist, den H der Sulfonsäuren zu ersetzen diese Farbstoffe ebenso viele Moll. Fuchsin, als sie SO_3H- weisen, ausgenommen Benzoorange R., welches 1 Mol. Fu bindet. Naphtylaminbraun und Benzoorange R geben auße eine zweite Verb., wenn man mit Alkaliüberschuß arbeitet.

Maurice Prud'homme. Neue Farbstoffe mit sauren Fu — Leukobasen oder Chromogene, welche NH_2-Gruppen entha bei Behandlung mit einer Mischung von HCOH und $NaHSO$ Lsg. diese neuen Farbstoffe. $R.NH_2 + CH_2(OH)(SO_3H) =$ $.NH.CH_2.SO_3H$. Bei *Fuchsin* löst man zur Darst. des neue Farbstoffs das Fuchsin in H_2SO_4-haltigem W., gibt 40%ig und $NaHSO_3$ hinzu und erhitzt das Ganze 1 Std. oder läßt 48 Stunden stehen. Die Fl. wird schön violett, wird durch A

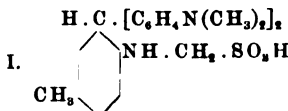
---

[1]) Compt. rend. **131**, 472—474; vgl. nachstehendes Referat. — rend. **131**, 472—474. — [2]) Monit. scientif. [4] **14**, I, 366—367.

t aber entfärbt. NaCl gibt nur eine unvollkommene Fällung. er Reduktion mit Zn und HCl entfärbt sich die Fl. unter Bildung eukoverb. Der neue Farbstoff gehört zur Reihe der Aminderivate riphenylmethans und verhält sich wie ein alkyliertes und sulfoes Fuchsin. *Säurefuchsin* verhält sich analog, gibt aber mehr rotvioletten Farbstoff. *p-Nitrodiaminotriphenylmethan.* Löst man Leukobase in HCl, behandelt die Lsg. mit HCOH und $NaHSO_3$ oxydiert dann mittels PbO_2, so resultiert ein grüner, Wolle im n Bade färbender Farbstoff. *Lauths Violett* liefert mit HCOH $NaHSO_3$ ein sulfoniertes Methylenblau, *Safranin* gibt bei analoger ndlung einen rhodaminähnlichen, vergänglichen Farbstoff. *Nitrone* geben sehr lebhafte gelbe Farbstoffe bei gleicher Behandlung. längeren Erhitzen mit Mineralsäuren zers. sich alle diese Farb- unter SO_2-Entw. Einen neuen, *alkaliechten blauen Farbstoff* (I) e Vf. dar, als er *Tetramethyltriamino-nyltolylmethan* nach seiner Methode nierte und dann mit PbO_2 oxydierte. tigt man hierauf Pb mit Na_2SO_4 und ndelt das Filtrat in der Siedehitze mit Ba, so erhält man eine schöne, gegen Alkali unempfindliche blaue igkeit. *Tr.*



Maurice Prud'homme. Neuer blauer, alkalibeständiger Farb- von spezieller Konstitution [1]). — Wenn der nicht amidierte Kern eukobase von Malachitgrün in o-Stellung zum Methankohlenstoff SO_3H-Gruppe enthält, so besitzt der durch Oxydation dieser Leuko- entstehende Farbstoff eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen i. Vf. hat nun einen ähnlichen Farbstoff erhalten, als er vom *methyltriaminodiphenyltolylmethan* aus- (das er aus Benzhydrol und p-Toluidin w. von HCl bereitete), in diesem Prod. durch $NH.CH_2SO_3H$ ersetzte und die obase (I) mit PbO_2 in Essigsäure oxy- . Das Pb wurde mit Na_2SO_4 gefällt und das Filtrat mit CO_3Ba r Wärme behandelt. Die Farbstofflsg. ist schön blau und färbt in von $NaHSO_4$ Seide blau und Wolle blaugrün. *Tr.*



The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited und Louis Haas in . Verfahren zur Herstellung von Triphenyl- und Diphenylnaphtyl- anfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 106721] [2]). — Durch Kondensation Mol. eines tetraalkylierten Diamidobenzhydrols und 1 Mol. eines atischen Amins in konz. H_2SO_4 bei 60 bis 70° entstehen unter altung von W. Leukoverbb., welche durch weiteres Erhitzen in H_2SO_4 auf 80 bis 90° in Farbstoffe umgewandelt werden. Die stoffbildung aus der Hydrazinleukobase vollzieht sich unter NH_3-altung. $CH(R)_2.C_6H_4.NH.NH_2$ gibt $NH_3 + (R)_2C.C_6H_4:NH$. n W. und Alkalien unl. Prod. wird durch Neutralisieren der mit erd. H_2SO_4-Lsg. ausgefällt. Die aus *Tetramethyl-* bzw. *Tetraäthyl-idobenzhydrol* und den Hydrazinen aus Anilin, Monomethylanilin, äthylanilin, Diphenylamin, p-Sulfanilsäure, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtionsäure,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 457—458. — [2]) Patentbl. 21, 61.

α-Naphtylamindisulfosäure (Gemisch der Dahlschen α-Naph sulfosäure II und III) erhaltenen Farbstoffe färben Wolle und violett bis blau. Nach einem weiteren Patent derselben „*Ver Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen*“ [D. R.-P. Nr. werden statt der erwähnten Hydrazine solche aus o-Toluidin, sulfosäure, (CH_3 : NH . NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 bzw. 1 : 2 : 5), sulfosäure (C_6H_3 : NH . NH_2 : SO_3H = 1 : 4 : 2 bzw. 1 : 4 : 3), anilin mit Tetramethyl oder Tetraäthyldiamidobenzhydrol k Die aus den o-Hydrazinen erhaltenen Farbstoffe färben di Faser rötlichblau bis violett, die aus den p-Hydrazinen färben gelb.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in H Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Diphen methanreihe. [D. R.-P. Nr. 108129][2]). — Licht- und wasch egalisierende Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtylmethanrei dadurch erhalten, daß Naphtalin und dessen Monosulfosäuren alkyldiamidobenzhydrolen kondensiert und die erhaltenen *Te amidodiphenylnaphtylmethane* bzw. deren Monosulfosäuren durc wirkende sulfierende Agenzien in Polysulfosäuren übergefüh welche mit PbO_2 und H_2SO_4 wertvolle Farbstoffe liefern. einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Tite Nr. 111506][3]) werden statt der Polysulfosäuren der Tetraalk diphenylnaphtylmethane die im Naphtalinkern gechlorten Deri Körper in Anwendung gebracht. Die neuen Farbstoffe bild farbene, metallisch glänzende, in W. mit grüner Farbe l., Wolle Bade grün färbende Pulver. Die Färbungen verhalten sic beim Waschen und gegen den Einfluß von Licht und Luft.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in H Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Diphenylnaph reihe. [D. R.-P. Nr. 110086][4]). — Naphtalindisulfosäuren mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen leicht und quantitativ bei konz. H_2SO_4 bei 100° zu Leukodisulfosäuren kondensiere Oxydation in schwefelsaurer Lsg. mit PbO_2, Abfiltrieren und E der Farbstofflsg. erhält man den Farbstoff als ein kupferfarbe sehr ll., Wolle in saurem Bade sehr gleichmäßig waschecht echt grün färbendes Pulver. Ausgeführt wurde das Verfa Anwendung von *Tetramethyl-(Tetraäthyl)diamidobenzhydrol Naphtalindisulfosäuren 1,3, 1,5, 1,6, 2,6, 2,7*. Die Äthylver gelber, die Methylverbb. blauer. Alle Farbstoffe sind sehr wi fähig gegen Licht und Alkalien und besitzen ein ausgezeichn sierungsvermögen.

Paul Müller. Über die Reduktion des Cholesterins sterin im menschlichen Darmkanal[5]). — Mit dem Namen wird ein cholesterinartiges Prod. bezeichnet, welches ein Dih sterin darstellt und nach der Annahme von Bondzynski nicki aus dem Cholesterin aller Wahrscheinlichkeit nach im

---

[1]) Patentbl. 21, 1609. — [2]) Daselbst, S. 277. — [3]) Daselbst, [4]) Daselbst, S. 581. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 129—135.

einen Reduktionsprozeß entsteht, der durch die Darmfäulnis be- ist. In Milchkoten, die teils von Säuglingen, teils von Erwachsenen rten und bei denen infolge der Milchdiät die Eiweißfäulnis ein- änkt ist, konnte Vf. stets Cholesterin nachweisen, während Fleisch- d Kot von gemischter Nahrung nur Koprosterin enthielt. Hier- wird aber die von den genannten Autoren gemachte Annahme igt. *Tr.*

lbert Verley in Courberoie bei Paris. Verfahren zur Darstel- von nach Jasmin riechenden Stoffen. [D. R.-P. Nr. 109176][1]). — Einw. von Aldehyden (besonders Formaldehyd) auf *Phenylglycol* dessen Homologe bei Ggw. von H_2SO_4 erhält man ölige, durch geruch ausgezeichnete Prodd. Die Substanzen besitzen wahr- lich acetalartige Zus.; so entspricht das aus Phenylglycol und ldehyd erhaltene Prod. der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{——}CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad\; O\text{—}CH_2\text{—}O \end{array}$$

. Bei län- Kochen mit angesäuertem W. zerfallen die Prodd. in Phenylglycol en entsprechenden Aldehyd. *Oett.*

. Kötz. Über Xylylensulfhydrate[2]). — Aus den drei Xylylen- den stellte Vf. mit alkoh. KSH die folgenden Verbb. dar: *o-Xylylen- drat*, $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2SH)_2$, weiße, geruchlose Kristalle, Smp. 46°, Sdp.$_{20}$ 160°, *m-Xylylensulfhydrat*, $C_8H_{10}S_2$, dünnflüssiges n schwach mercaptanartigem Geruch, Sdp.$_{15}$ 157°, *p-Xylylensulf- t*, $C_8H_{10}S_2$, weiße Kristalle, Smp. 46 bis 47°, Sdp.$_{12}$ 156°. Die Einw. CH_2J_2 auf die genannten Mercaptane in Ggw. von C_2H_5ONa zu den Verbb. *o-Xylylenmethylenmercaptal*, $C_9H_{10}S_2 = C_6H_4$ $S)_2CH_2$, farblose, bei 152 bis 153° schm. Kristalle; *m-Xylylen- lenmercaptal*, $C_9H_{10}S_2$, weiß, amorph, Smp. 74 bis 75°; *p-Xylylen- lenmercaptal*, $C_9H_{10}S_2$, weiß, amorph, Smp. 152°. *Tr.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Francis Edward Matthews. Hexachloride von Benzonitril, mid und Benzoësäure[3]). — Wird Benzonitril, mit W. überschichtet, l-Gas gesättigt, das Gemisch im direkten Sonnenlichte stehen en, bis alles freie Cl verschwunden, und dieser Prozeß 4- bis 5mal rholt, so erhält man bei der Dest. des Prod. im Dampfstrom *Benzo- exachlorid*. Durch Erhitzen mit starker H_2SO_4 auf 170 bis 180° es in *Benzamidhexachlorid* übergeführt, welches beim Erhitzen auchender HNO_3 in *Benzoësäurehexachlorid* übergeht. *Benzonitril- hlorid*, $C_6H_5Cl_6.CN$, rhombische Prismen aus Eisessig, sll. in rganischen Solventien, Smp. 157°, liefert beim Erhitzen über Smp. Trichlorbenzonitril. *Benzamidhexachlorid*, $C_6H_5Cl_6.CONH_2$, e, farblose Prismen aus wäss. Essigsäure, fast unl. in kaltem, r l. in sd. W., Smp. 187 bis 188°, liefert beim Kochen mit alkoh. sg. die Na-Salze der Trichlorbenzoësäuren. *Benzoësäurehexachlorid*,

[1]) Patentbl. 21, 523. — [2]) Ber. 33, 729—730. — [3]) Chem. Soc. J. 77, -1276.

$C_6H_5Cl_6 . COOH$, zers. sich beim Kochen mit W. unter B
Monochlorbenzoltetrachlorid.

Aktien-Gesellschaft für Teer- und Erdöl-I
in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Benzoësäure aus
kohlenteer. [D. R.-P. Nr. 109122][1]). — Die Leicht- und M
Steinkohlenteers werden nach Entfernung der vorhanden
(Auswaschen mit kalter verd. NaOH) mit einem Überschuß
(D. 1,4) bis zur erfolgten Verseifung des Benzonitrils beha
der alkalischen Lsg. erhält man eine reine und vollständi
Benzoësäure.

P. Süss. Zur Prüfung von offizineller Benzoësäure
gehalt[2]). — Von Raikow [3]) ist ein einfaches Verfahren zur I
des Chlorgehalts von Benzoësäure vorgeschlagen worden, we
besteht, daß man die Dämpfe der an einer Pt-Drahtöse in ei
flamme eingeführten Benzoësäure mit dem auf einem Por
deckel befindlichen Verdunstungsrückstand einer Lsg. von V
Phloroglucin in Ä. in Berührung bringt. Bei Anwesenheit
dann infolge der Bildung von Phloroglucinvanilleïn (gebilde
Einw. der beim Verbrennen des Cl-haltigen Prod. gebildet
nach dem Cl-Gehalt eine rosa bis carminrote Färbung ei
mittels dieses Verfahrens eine Anzahl Proben Benzoësäure
und bleibt es nach diesen Untersuchungen noch fraglich, ob Si
harz bei der Sublimation chlorfreie Benzoësäure liefert.

E. Rupp. Über den Chlornachweis in offizineller Ben
— Vf. bringt anstatt der zu diesem Nachweise von Süss e
Raikowschen Probe die bekannte Beilsteinsche Chlorprob
in Vorschlag.

Leone Pesci. Organische Quecksilberverbindungen d
säure[5]). — Vf. erhielt durch Zusammenschmelzen von *Benz*
Quecksilberacetat das Anhydrid der im freien Zustande nicht
Oxymercuribenzoësäure, $HO{-}Hg{-}C_6H_4COOH$, das *Oxyme*
säureanhydrid, $\overline{O{-}Hg{-}C_6H_4{-}CO}$, amorphes, weißes Pulver
skopische Wärzchen, unl. in den gewöhnlichen Solventien,
Mineralsäuren nur schwer zers., zers. sich beim Erhitzen oh
und liefert mit Basen Salze der Oxymercuribenzoësäure u
Alkalihalogeniden Salze der entsprechenden Halogenmercuribe
Salze der Oxymercuribenzoësäure: *NH_4-Salz*, $HOHgC_6H_4CO$
dem Anhydrid mit $SO_3(NH_4)_2$, feine, glänzende Nadeln.
$(HOHgC_6H_4COO)_2Ba$, mit $Ba(OH)_2$, aus Nadeln bestehende
Ca-Salz, $(HOHgC_6H_4COO)_2Ca$, weißes Pulver. *Mg-Salz*, (HOH
Mg, weißes, leichtes, amorphes Pulver. *Isoamylaminverb.*, HOHg
$. C_5H_{11}NH_2$, mittels Isoamylamincarbonats, aus farblosen, mikr
Blättchen bestehende Wärzchen. *Benzylaminverb.*, HOHgC
$. C_6H_5CH_2NH_2$, farblose, glänzende Täfelchen. *Chlormercuri*
$ClHgC_6H_4COOH$, durch Fällen ihrer Salze in wäss. Lsg. mit

[1]) Patentbl. **21**, 566. — [2]) Pharm. Centr.-H. **41**, 449—451. —
Chemikerzeit. **2**, 121; vgl. JB. f. 1899, S. 1732. — [4]) Pharm. C
529—530. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 255—262.

kristallinisches Pulver, unter teilweiser Zers. etwas l. in Methyl- und Äthylalkohol. *Na-Salz*, $ClHgC_6H_4COONa$ dem Anhydrid mit einer gesättigten wäss. NaCl-Lsg., lose, hexagonale Tafeln. *NH_4Cl-Doppelsalz des NH_4-* $H_4COONH_4 . 2NH_4Cl$, mit NH_4Cl, aus äußerst feinen hende kristallinische Masse. *Anilinverb.*, $ClHgC_6H_4COOH$ nge, feine, farblose Nadeln. *Brommercuribenzoësäure*, H, weißes, amorphes Pulver oder Nadeln aus Methyl- ol. *K-Salz*, $BrHgC_6H_4COOK$, aus dem Anhydrid mit chen vereinigte Nadeln. *Na-Salz*, $BrHgC_6H_4COONa$, kleine Prismen. *Ba-Salz*, $(BrHgC_6H_4COO)_2Ba . 3H_2O$, n bestehende Wärzchen. *Jodmercuribenzoësäure*, $JHgC_6H_4$ pulveriger, leicht veränderlicher Niederschlag. *K-Salz*, K, aus dem Anhydrid mit JK, farblose, glänzende Nadeln. H_4COONa, farblose Nadeln. *Ba-Salz*, $(JHgC_6H_4COO)_2$ kopischen Nadeln bestehender weißer Niederschlag, wl.
Wt.

r und St. Tolloczko. Über die Geschwindigkeit der s Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen [1]). — Vff. ersuchungen am Methyl-, Athyl-, Propyl-, Isobutyl-, Iso- prylalkohol die Gleichung $C_6H_5.CO.Cl + ROH = C_6H_5$ zugrunde und bestimmen für diese bei hinreichend großem ß monomol. Rk. nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{A} \; log \; \frac{A}{A - x}$$

K, die in Tabellen wiedergegeben sind. Aus denselben ß die Geschwindigkeitskonstanten mit steigendem Mol.- k abnehmen und auch mit der Zeit stets kleiner werden, er Tatsache zu schließen ist, daß die durch obige Formel k. von Nebenreaktionen begleitet ist, die den Verlauf stalten, als er bei Annahme der monomol. Rk. sein
Bsch.

ux. Umwandlung der Essigsäureester des Phenols, Thymols in die Benzoësäureester [2]). — Vf. gelang die llung des *Essigsäureesters des Phenols* in den *Benzoë-* Einw. von Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur cetat in Ggw. von Zn-Pulver. Auf gleiche Weise wurden *iureester des p-Kresols* und *Thymols* in die entsprechen- ester übergeführt. Dagegen gelang diese Umwandlung ureester des β-Naphtols nicht. *Wt.*

yer und Victor Villiger. Benzoylwasserstoffsuper- xydation des Benzaldehyds an der Luft [3]). — Vff. er- w. von Na-Äthylat auf Benzoylsuperoxyd *Benzoylwasser-* $_5H_5$–CO–O–OH, farblose Kristallmasse, schwer l. in W. in den anderen Solventien, destilliert zum Teil unzers., tzen Blättern, rötet Lackmus schwach, entfärbt Indigo-

Acad. des sciences de Cracovie 1899, S. 475—487; Ref. Chem. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 54—55. — [3]) Ber. 33, 1569—1585.

tinktur sehr schnell, gibt mit Anilinwasser Nitrosobenzol, ist ohn
auf CrO_3 und Titanschwefelsäure, wird aber durch $HMnO_4$
Smp. 41 bis 43°. *n-Na-Salz*, $C_6H_5CO_3Na$, ll. in W., ist sehr u
Saures Na-Salz, durch Einleiten von CO_2 in die konz. Lsg. d
blätterige, sehr unbeständige Kristalle. *Saures K-Salz*, lan
Ba-Salz, $(C_7H_5O_3)_2Ba.H_2O$, konzentrisch gruppierte, spitze
Benzoylchlorid verwandelt das Benzoylwasserstoffsuperoxyd i
$NaHCO_3$ in Benzoylsuperoxyd; Essigsäureanhydrid führt es
acetylsuperoxyd über. Im Anschluß hieran stellten Vff. für
von Benzoësäure aus Benzaldehyd bei der Oxydation an der Lu
Theorie auf: 1 Mol. Benzaldehyd verbindet sich mit 1 Mol. O
wasserstoffsuperoxyd. Dieses letztere oxydiert ein zweites
aldehyd zu Benzoësäure, indem es selbst zu Benzoësäure red.
Resultat ist also, daß 2 Moll. Benzaldehyd und 1 Mol. O 2 Mo
säure liefern oder mit anderen Worten, daß 1 Mol. Benzaldeh
verbraucht. Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem
wasserstoffsuperoxyd leichter oxydiert wird als Benzaldehyd
Indigotinktur, so gibt jedes entstandene Mol. Benzoylwasse
oxyd die Hälfte des aufgenommenen O an den Indigo ab, inde
zu Benzoësäure red. wird. Die Aufnahme von O ist in diesen
doppelt so groß wie in dem ersteren, der aufgenommene O v
aber zur Hälfte auf den Benzaldehyd und zur Hälfte auf
tinktur. Setzt man drittens dem Benzaldehyd einen Körper
wie Essigsäureanhydrid, das gebildete Benzoylwasserstoffsu
einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich in Benzoyla
oxyd, so nimmt jedes Mol. Benzaldehyd 1 Mol. O auf, also au
soviel wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd. Den
die Richtigkeit ihrer Theorie lieferten Vff. durch die quant
stimmung des aufgenommenen O, ferner durch die vorübergehen
von Benzoylwasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation des Be
und endlich durch die Umwandlung eines Gemisches mol. Meng
wasserstoffsuperoxyd und Benzaldehyd bei gewöhnlicher Tem
reine Benzoësäure.

L. Vanino und E. Uhlfelder. Über organische Peroxyd
teilung über organische Peroxyde [1]). — Vf. beschreiben fo
ihnen dargestellte Peroxyde: *Monochloracetylperoxyd*, CH_2Cl
$-CO-CH_2Cl$, aus Monochloracetylchlorid mit H_2O_2 in Ggw.
oder Natriumacetat, feine Nadeln, l. in allen organischen Solv
Ausnahme von Gasolin, schm. bei 36° und zers. sich unte
ohne Explosionserscheinung bei ungefähr 85°, explodiert du
oder Schlag, ebenso mit Al gemischt, mit PbO_2, S und $KClO$
verpufft es nur schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech.
acetylperoxyd, aus Trichloracetylchlorid mit H_2O_2 in Ggw. vo
acetat, entstand nur in äußerst geringer Menge. *m-Nitrobenz*
$(NO_2)C_6H_4-CO-O-O-CO-C_6H_4(NO_2)$, aus Benzoylsupe
rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 oder aus m-Nitrobenzoyl
H_2O_2 in alkalischer Lsg., Smp. 139°. *p-Nitrobenzoylsupe*
p-Nitrobenzoylchlorid mit H_2O_2 in Ggw. von Pyridin, Smp. 151

[1]) Ber. 33, 1043—1051.

peroxyd, $C_6H_4Br-CO-O-O-CO-C_6H_4Br$, aus o-Brombenzoyl-
nit H_2O_2 in Ggw. von Pyridin, schöne, weiße, bei 114° ver-
Nadeln aus Essigester. *m-Brombenzoylsuperoxyd*, Smp. 132°
s. *p-Brombenzoylsuperoxyd*, verpufft bei 152°. Bei der Einw.
on H_2O_2 auf *o-Jodbenzoylchlorid* in Ggw. von Alkali entstand
des erwarteten o-Jodbenzoylsuperoxyds eine mit der von
y und V. Meyer[1]) beschriebenen isomere *Jodosobenzoësäure*,
–COOH, feine, kleine Nädelchen aus W., Smp. 228°, gibt
satz zu der ersteren Säure mit Essigsäureanhydrid keine
). *Wt.*

iet Reid. Die Hydrolyse von Säureamiden[2]). — Im Anschluß
Versuche[3]) hat Vf. die Verseifungsgeschwindigkeit gewisser
e gegenüber HCl bzw. $Ba(OH)_2$ geprüft. Berücksichtigt
erbei folgende Verbb.: *Phenoxybenzamid* (Smp. 130°), *o-Di-*
lobenzamid, *p-Methoxybenzamid*, *p-Äthoxybenzamid*, *m-Hydr-*
id, *m,p-Jodbenzamid* und *o-Brombenzamid*. Die erhaltenen
demjenigen von *Benzamid* verglichen, zeigten, daß mit HCl
in m- und p-Stellung substituiert sind, langsamer verseift
Benzamid. p-Nitrobenzamid macht eine Ausnahme. Benz-
o-Cl 33,3, o-OH 45,4, o-NO_2 5,6, o-CH_3 22,7, o-Br 17,7,
21, o-NH_2 17,8, o-J 11,0, o-OC_2H_5 97,0, o-$N(CH_3)_2$ 12,0,
, p-Cl 208, m-NO_2 204, p-NO_2 245, p-OCH_3 131, m-Br 218,
m-NH_2 185, p-NH_2 198, p-OC_2H_5 185, m-J 189, p-J 164,
p-CH_3 183. Für $Ba(OH)_2$ wurden folgende Durchschnitts-
geschwindigkeiten ermittelt: Benzamid 944, o-Cl 489, o-OH 60,
o-Br 291, o-OCH_3 528, o-$N(CH_3)_2$ 152, o-J 130, o-OC_2H_5
H_5 427, p-Cl 1800, m-NH_2 885, p-NH_2 178, m-Br 2820,
m-CH_3 752, p-CH_3 623, m-J 2450, p-J 1590, m-OH 165,
, p-NO_2 6300, p-OCH_3 462. Diese Verseifungsgeschwindig-
uch graphisch dargestellt. *Tr.*

L. Wheeler. Untersuchungen über die Natriumsalze der
Vf. suchte die relative Leichtigkeit festzustellen, mit welcher
eamide Na-Salze bilden, und durch Vergleich der Schnellig-
lcher unter gewissen Bedingungen metamere Amide der
–C(=O, –H) und H–NH–C(=O–R) Salze bilden, zu be-
eine stereochemische Interferenz sich in diesen Reihen
acht. Es ergab sich, daß die Stärke der Säure nicht be-
die Salzbildungsfähigkeit des entsprechenden Amids ist.
izität des Amids übt keinen bestimmenden Einfluß aus.
hung, welche der beiden Hauptreihen, RNHCOH oder
ir die Salzbildung günstiger ist, ergab, daß in den Salzen
uerstoff gebunden ist. Die Reihenfolge, in welcher ver-
ppen eine Verzögerung der Salzbildung bewirken, ist mit
Stärke diese: $-NO_2$, –J, $-NH_2$, $-CH_3$, –Cl, –OH, $-OC_2H_5$,
Derivate der 2,4,6-Trimethylbenzoësäure sind ebenso wie
orthosubstituierten Säuren sehr inaktiv in allen Rkk., bei

, 1354; JB. f. 1893, S. 1064 ff. — [2]) Amer. Chem. J. 24,
Daselbst 21, 284; vgl. JB. f. 1899, S. 1727. — [4]) Amer. Chem.

welchen vermutlich eine Addition an die Ketogruppe stattfi
nun das 2, 4, 6-Trimethylbenzamid ebenso leicht ein Na-Salz
das o-Toluamid, ohne daß bei dieser Rk. eine merkliche stereo
Interferenz stattgefunden hat, sollte man annehmen, daß hier di
stitution eintrete und daß das Na an Stickstoff gebunden wär
das Na an Sauerstoff gebunden, so müßte die Rk. in der Weis
gehen, daß NaOH an die Ketogruppe addiert und darauf W. a
würde. Nun bildet aber sowohl dieses Amid, wie auch das s-
brombenzamid, bei welchem die stereochemische Interferenz
stark ist, mit Alkali sehr leicht ein Additionsprod., wodurch
scheinlich wird, daß das Metall in den Na-Salzen der Amide
stoff gebunden ist. Daß diese Alkaliadditionsprodd. die Ele
Alkalis an die Ketogruppe gebunden enthalten und nicht s
Mol.-Verbb. sind, folgt aus dem Verhalten des NaOH-Add
des Thioacetanilids gegen Benzoylchlorid, wobei sich Acet
Thiobenzoësäure bilden. Dargestellt wurden die *Na-Salze*
anilids, *Acetanilids*, *Propionanilids*, *Benzamids*, *Methyl- und*
amids, *Benzanilids*, *Benzoylbenzylamins*, *Oxindols*, *Phtalimidin*
oxamids, *o-Formtoluids*, *o-Toluamids*, *α-Formnaphtalids*, *α-N*
2, 4, 6-Trimethylformanilids, *2, 4, 6-Trimethylbenzamids*, d
Additionsprod. des 2, 4, 6-Trimethylbenzamids, sowie das *K*
NaOH-Additionsprod. des 2,4,6-Tribrombenzamids und da
Additionsprod. des Thioacetanilids. Schließlich wurde noch du
von Dimethylamin auf das Säurechlorid das *2,4,6-Tribrom-N*
benzamid, $C_6H_2Br_3CON(CH_3)_2$, erhalten, farblose Prismen, Sm
86°, bildet kein NaOH-Additionsprod.

Adolf Jolles. Beiträge zur Kenntnis der Hippursäure [1]). —
der Glycocollester $KMnO_4$ sofort entfärbt, ist das Glycocoll in s
gegen $KMnO_4$ äußerst widerstandsfähig. Der Grund hierfür
ringförmigen Struktur $NH_3{-}CH_2{-}CO{-}O$ (Ring zwischen N und O) zu suchen. Ebenso is
ringförmige Struktur besitzende Kreatinin gegen $KMnO_4$ wi
fähig. Da das Glycocoll im tierischen Körper bei Abwese
Benzoësäure vollständig zu Harnstoff oxydiert wird, ist an
daß es hier in dem Augenblicke, wo es durch Spaltung entsteht
wird. Vf. konnte nachweisen, daß *Hippursäure* bei gleichzeitige
mit H_2SO_4 und Oxydation mit $KMnO_4$ Harnstoff liefert.

Adolf Jolles. Über die Oxydation der Hippursäure zu H
— Vf. zeigte, daß die *Hippursäure* beim Kochen mit $KMnO_4$ u
quantitativ zu *Harnstoff* oxydiert wird.

L. Rügheimer. Die Konstitution des Hippuroflavins [3]). -
gegenüber der von Erlenmeyer jun. [4]) für das *Hippurof*
gestellten Formel an seiner für dasselbe früher [5]) angenommen
fest, wobei er die Ansicht vertritt, daß das Imidchlorid,
$=NCHClCOOC_2H_5$, die Muttersubstanz des *Hippuroflavins* ist

Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson. Über das
von Acylthioncarbaminsäureestern gegen Alkyljodide und Am

[1]) Pflügers Archiv 82, 553—558; Ref. Chem. Centr. 77, II
[2]) Ber. 33, 2834—2837. — [3]) Ann. Chem. 312, 81—90. — [4]) Daselb
JB. f. 1899, S. 1799. — [5]) Ann. Chem. 287, 50; JB. f. 1895, S. 24

iokohlensäureester, acyklische Benzoylpseudoharnstoffe und nstoffe[1]). — Vff. untersuchten das Verhalten einiger Acetyl- lthioncarbaminsäureester gegen Alkyljodide und organische bei es ihnen gelang, eine Reihe von *Benzoylimidothiokohlen-* $C_6H_5CO-N=C(-SR, -OR)$, von *Acylpseudoharnstoffäthern,* $=C(-NRR', -OR)$, und von *Benzoylharnstoffen*, C_6H_5CONH zu erhalten. Die *Acylthioncarbaminsäureester* wurden durch von Acylrhodaniden mit Alkoholen erhalten. Sie zeigten Neigung, sich bei Ggw. von Alkyljodiden umzulagern. Eine gerung fand nur statt bei den Acetyl- und Benzoylmethyl- aus ergibt sich für die Acylthioncarbaminsäureester die Thion- ie Thiolstruktur. Während Wheeler und Barnes[2]) gezeigt Thioncarbaminsäureester von mehr oder weniger positivem mit Alkylhaloiden und mit Verbb. von negativem Charakter ren, während sie sich gegen organische Basen ganz indiffe- fanden Vff., daß die negativen Benzoylthioncarbaminsäure- erade umgekehrt verhalten. Dieselben reagieren mit NH_3 schen Basen bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie mit primären oder sekundären organischen Base Additionsprodd. wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_5CO-NH-C(-SH,$ $CH_3)$ konstituiert sind. Im weiteren untersuchten Vf. die v. von Alkyljodiden auf die Na- bzw. K-Salze der Benzoyl- insäureester entstehenden *Benzoylimidothiokohlensäureester*, bisher nur einer bekannt war. Dieselben liefern beim Be- organischen Basen *Acylpseudoharnstoffester*, die beim Be- kalter, wäss. HCl die entsprechenden *Acylharnstoffe* geben. ydrazin bilden die Acylthioncarbaminsäureester nicht die seudoharnstoffe bzw. Pseudosemicarbazidsäureester, sondern Verbb., und zwar *Alkyloxytriazole*. *Acetylthioncarbamin- lester*, $CH_3CO-NHCS-OCH_3$, Kristalle aus P.Ä., Smp. 79 t mit CH_3J in den *acetylthiolcarbaminsauren Methylester*, $CO-SCH_3$, über, feine Nadeln, ll. in A. und sd. W., schwer W., Smp. 145,5 bis 146°. *Acetylthioncarbaminsäure-Äthyl-* $-NHCS-OC_2H_5$, Prismen, ll. in A. und Bzl., schwer l. in 0 bis 101°, ließ sich nicht in die isomere Thiolverb. um- *oylthioncarbaminsäure-Methylester*, $C_6H_5CO-NHCS-OCH_3$, erd. A., Smp. 97°, wird mit CH_3J in den *Benzoylthiolcarb- Iethylester*, $C_6H_5CO-NHCO-SCH_3$, umgelagert, schöne, ı, Smp. 152 bis 153°. *Benzoylthioncarbaminsäure-Äthyl-* $)-NHCS-OC_2H_5$, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 73 rt sich mit C_2H_5J nicht um. *Benzoylcarbaminthioglycol-* $ONHCO-SCH_2COOH$, aus Benzoylthioncarbaminsäure- mit Chloressigsäure, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 169 bt mit NH_3 in alkoh. Lsg. *Benzoylharnstoff*, C_6H_5CO Tafeln, Smp. 214 bis 215°. *Dibenzoylthioncarbaminsäure-* $C_6H_5CO)_2NCS-OCH_3$, farblose Tafeln aus P.Ä., Smp. 81 mit Phenylhydrazin *Benzoylphenylhydrazin*, Smp. 166 bis

[1]) Chem. J. **24**, 189—221. — [2]) Daselbst **22**, 141; JB. f. 1899,

167°. *Thiolcarbaminsäure-Methylenester*, $H_2NCO{-}SCH_2S{-}C$(
Xanthogenamid mit Methylenjodid, kleine Kristalle, Smp. 16(
Thiolcarbaminsäure-Äthylenester, Smp. 231 bis 232°. *Thio*
säure-Trimethylenester, $H_2NCO{-}SCH_2CH_2CH_2S{-}CONH_2$, aus X
amid mit Trimethylenbromid, Tafeln, sll. in A., schwer l. in
177 bis 179°. *Benzoylpseudoäthylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C(-NH$
aus Benzoylthioncarbaminsäure-Äthylester mit NH_3, lange, na
Prismen, Smp. 74 bis 75°, wird durch verd. HCl in *Benzo*
Smp. 214 bis 215°, übergeführt. *Au-Doppelsalz*, $[C_6H_5CO{-}N$
$-OC_2H_5)].HCl.AuCl_3$, feine, hellgelbe Nadeln, schwer l. in
gegen 140°. *Benzoyldiisobutylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHCS$
aus Benzoylthioncarbaminsäure-Äthylester mit Diisobutylami
handeln des Prod. mit HCl, farblose Prismen, Smp. 130 bis
isobutylbenzamid, $C_6H_5CO{-}N(C_4H_9)_2$, starke Prismen, Smp. 65
diisoamylharnstoff zu erhalten, gelang nicht. *Benzoylbenz*
$C_6H_5CONHCONHCH_2C_6H_5$, mit Benzylamin, abgeplattete
Smp. 89°. *Benzoylphenylharnstoff*, $C_6H_5CONHCONHC_6H_5$,
Kristallmasse, Smp. 202 bis 203°. *Benzoyl-p-tolylharnstoff*, C
$CONHC_6H_4CH_3$, kleine Prismen, Smp. 80 bis 81°. *αβ-Benzo*
harnstoff, $C_6H_5CONHCONHC_6H_3(CH_3)_2$, mit 2,4-Dimethyla
215 bis 217°. *Benzoyl-p-methoxyphenylharnstoff*, C_6H_5CO
$C_6H_4OCH_3$, mit p-Anisidin, farblose Prismen, Smp. 216 bis 218
α-naphtylharnstoff, $C_6H_5CONHCONHC_{10}H_7$, mit α-Naphtyla
lose Prismen, Smp. 165 bis 166°. *Benzoyl-β-naphtalid*, C_6H_5CO
mit β-Naphtylamin, kleine Nadeln, Smp. 156°. *Dibenzoyl*
harnstoff, $C_6H_5CONHCONHC_6H_4NHCONHCOC_6H_5$, mit o
diamin, rautenförmige Kristalle, Smp. 235°. *1,5-Diphenyl-3*
azol, $C_{15}H_{13}N_3O$, aus Benzoylthioncarbaminsäure-Methylester m
hydrazin, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 85 bis 86°,
Kochen in alkoh. Lsg. mit konz. HCl *1,5-Diphenyl-3-triazolon*.
5-methyl-3-äthoxytriazol, $C_{11}H_{13}N_3O$, aus Acetylthioncarb
Äthylester mit Phenylhydrazin, lange, starke Prismen, Smp.
Benzoylimidothiokohlensäure-Diäthylester, $C_6H_5CON{=}C(-SC_2H_5$
farbloses Öl, $Sdp._{19}$ 209 bis 212°. *Benzoylimidothiokohlensäure*
ester, $C_6H_5CON{=}C(-SCH_3, -OCH_3)$, Öl. *Benzoylimidok*
Methylthioläthylester, $C_6H_5CON{=}C(-SC_2H_5, -OCH_3)$, Öl, S
Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisopropylester, $C_6H_5CON{=}$
$-OCH_3)$, Öl, gibt mit HCl *Benzoylthiolcarbaminsäure-Iso*
$C_6H_5CONHCOSC_3H_7$, farblose Prismen, Smp. 136 bis 137°.
imidokohlensäure-Methylthiolisobutylester, $C_6H_5CON{=}C(-SC_4H$
Öl, gibt mit HCl *Benzoylthiolcarbaminsäure-Isobutylester*, C
$COSC_4H_9$, dünne Tafeln oder Schuppen, unl. in W., ll. in Bzl.
bis 117°. *Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisoamylester*,
$=C(-SC_5H_{11}, -OCH_3)$, Öl, gibt mit HCl nicht den erwart
carbaminsäure-Ester, sondern den Benzoylthioncarbaminsäu
ester vom Smp. 96°. *Benzoylpseudomethylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N$
$-OCH_3)$, aus Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisopropy
alkoh. NH_3, Smp. 77°, gibt mit 20%iger HCl *Benzoylharn*
214°. *Benzoylpseudomethyläthylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C($
$-OCH_3)$, mit einer 33%igen Äthylaminlsg., Öl, gibt mit HCl *α*

lharnstoff, $C_6H_5CONHCONHC_2H_5$, lange, nadelförmige Prismen P. Ä., Smp. 114°. *Benzoylpseudomethylisobutylharnstoff*, C_6H_5CO C(–NHC_4H_9, –OCH_3), mit Isobutylamin, Öl, gibt mit HCl *Benzoyl-tylharnstoff*, $C_6H_5CONHCONHC_4H_9$, lange, feine Prismen, Smp. . *Benzoylpseudomethyldiisoamylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C[-N(C_5H_{11})_2$, H_3], bildete sich nicht aus Benzoylimidothiolkohlensäure-Methylester Diamylamin. *Benzoylpseudomethylphenylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C$ HC_6H_5, –OCH_3), mittels Anilins, nicht unzers. destillierendes Öl, mit HCl *Benzoylphenylharnstoff* vom Smp. 202 bis 203°. *Benzoyl-loäthylphenylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C(-NHC_6H_5, -OC_2H_5)$, aus dem diäthylester mit Anilin, hellgelbes Öl. *Benzoylpseudomethyl-m-chlor-ylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C(-NHC_6H_4Cl, -OCH_3)$, mittels m-Chlor-ns, gibt mit HCl *Benzoyl-m-chlorphenylharnstoff*, $C_6H_5CONHCO$ C_6H_4Cl, Nadeln, Smp. ungefähr 200°. *Benzoylpseudomethyl-m-nitro-ylharnstoff*, $C_6H_5CO{-}N{=}C[-NHC_6H_4(NO_2), -OCH_3]$, mittels m-Nitro-ns, gibt mit HCl *Benzoyl-m-nitrophenylharnstoff*, $C_6H_5CONHCO$ $C_6H_4(NO_2)$, feine, kurze Nadeln, unl. in W. und Chlf., schwer l. in nd Bzl., Smp. 231 bis 232°. *Benzoylpseudomethylpseudocumylharn-* $C_6H_5CO{-}N{=}C[-NHC_6H_2(CH_3)_3, -OCH_3]$, mittels Pseudocumidins, mit HCl *Benzoylpseudocumylharnstoff*, $C_6H_5CONHCONHC_6H_2$ $)_3$, sehr feine, lange Nadeln, Smp. 207°. Bei der Einw. endlich von ylanilin auf Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisobutylester wurde purpurrotes Öl erhalten, welches aber mit HCl kein festes Prod. te. *Wt.*

H. v. Pechmann. Über die Spaltung des Benzenylmethylimid-ids [1]). — Während das Benzenylphenylimidchlorid, $C_6H_5{-}CCl{=}N$ H_5, ohne Zers. flüchtig ist, fand Vf., daß das aliphatisch-substituierte *enylmethylimidchlorid* [2]), $C_6H_5{-}CCl{=}N{-}CH_3$, bei der Dest. nach der hung: $C_6H_5{-}CCl{=}N{-}CH_3 = C_6H_5CN + CH_3Cl$ in *Benzonitril* und *methyl* zerfällt, wobei das erstere noch teilweise zu *Kyanphenin* nerisiert wird. Hieraus folgt, daß aliphatisch substituierte Imid-ide einer aromatischen Säure bei höherer Temperatur in Chloralkyl ein aromatisches Nitril, welches teilweise polymerisiert wird, zer-. *Wt.*

Henry L. Wheeler. Über die Umlagerung von Imidoestern. II. Mit-ng [3]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen [4]) über die Umlagerung midoestern fand Vf., daß die Imidoester von Pinner mit Methyl-Äthyljodid auch bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam reagieren. en Benzimidoestern entstehen neben dem Alkylamid stets Benzamid Benzonitril. Isobutyljodid liefert als Hauptprodd. Benzamid und tylen. Bei Methyl- und Äthyljodid verläuft dagegen die Hauptrk. der Gleichung: $C_6H_5{-}C(=NH, -OC_4H_9) + CH_3J = C_6H_5{-}C(-NHCH_3,$ $+ C_4H_9J$. Bei der Einw. von Äthyljodid auf Benzimidoäthylester e das erwartete Diäthylbenzamid nicht erhalten. Bei der Einw. igerer Alkyljodide auf die acyklischen Imidoester finden 3 Hauptrkk. 1. Eine Verschiebung der Alkylgruppe vom Sauerstoff zum Stick- 2. die Bildung von HJ, welcher mit unangegriffenem Imidoester

---

[1]) Ber. 33, 611—612. — [2]) Ber. 28, 2367; JB. f. 1895, S. 1593. — ner. Chem. J. 23, 135—150. — [4]) Daselbst 21, 185; JB. f. 1899, S. 1603.

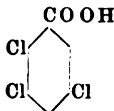
ein primäres Amid liefert, und 3. eine Zers. der Imidoest und Alkohol. Es wurden erhalten: aus *Benzimidomethylest* methyl Methylbenzamid, Benzamid, Benzonitril und Kyanpheni *imidoäthylester* und Jodäthyl Äthylbenzamid, Benzamid, Ben Kyanphenin, aus *Benzimidoisobutylester* und Jodmethyl Meth Benzamid, Isobutyljodid und Kyanphenin, aus Benzimidoi und Isobutyljodid Benzamid, Benzonitril und Isobutylen, aus *äthylester* und Isobutyljodid Benzamid, Benzonitril, Kyanph benzamid und *Isobutylbenzamid*, $C_{11}H_{15}NO$, kristallinische 57 bis 58°, Sdp.$_{13}$ 173 bis 178°, Sdp.$_{760}$ 308 bis 313° unt Zers. *Diäthylbenzamid*, Sdp.$_{763}$ 282 bis 283°. Im Verein B. Johnson untersuchte Vf. die Einw. von Methyl- bzw auf den *Phenylacetimido-Methylester* bzw. *-Äthylester*, wobei prodd. *Methylphenylacetamid*, Smp. 54 bis 57°, und *Äthylphe* farblose Tafeln, Smp. 73 bis 74°, erhalten wurden. Gem Munson D. Atwater wurden vom Vf. folgende Ester dar untersucht: *Furimido-Methylester*, $C_4H_3OC(=NH,-OCH_3)$, loses Öl, Sdp.$_8$ 52 bis 57°, Sdp.$_{762}$ 169 bis 172°, lieferte mi *Methylbrenzschleimsäureamid*, $C_4H_3OCONHCH_3$, farblose K Ligroin, Smp. 64°. *p-Tolenylimido-Methylester*, $C_9H_{11}NO$, Sdp.$_{10.5}$ 105,5°, gab mit Jodmethyl *p-Toluylmethylamid*, C_9H 144 bis 145°. *β-Naphtylimido-Methylester*, $C_{13}H_{13}NO$, farbl mit Jodäthyl *Äthyl-β-naphtamid*, Smp. 129 bis 131°. Schlie suchte Vf. noch mit Bayard Barnes die Einw. von Methyl- jodid auf *Silbersuccinimid* und von Äthyljodid auf den *Benzo Äthylester*. Im ersteren Falle ergab es sich, daß die Sauers Succinimids sich bei höheren Temperaturen in die isomere verbb. umlagern. Im letzteren Falle wurde keine Umlage achtet. Bei 200° wurde der Ester in Benzonitril und B Äthylester gespalten.

P. J. Montague. Die Einwirkung der Salpetersäure isomeren Chlorbenzoësäuren und einige ihrer Derivate[1]). — an den drei isomeren Chlorbenzoësäuren, ihren Methylester Mono- und Dimethylamiden festzustellen, welchen Einfluß rung der Nitrierungsbedingungen (Nitrierung bei 0° und b licher Temperatur) auf die Anzahl der eintretenden NO_2-G den Ort ihres Eintritts ausübt, und welchen Einfluß eine Ä der Säurefunktion hat. Weiter sollte noch ermittelt werde das Chlor in verschiedenen Stellungen zu den Amidgrupp halten dieser beeinflußt. Abgesehen von geringen Differenz sich, daß bei der Nitrierung der Chlorbenzoësäuren bei Prodd. erhalten wurden, wie sie die anderen Forscher bei i rung bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen hatten. Bei de der Methylester, Amide und Methylamide bei 0° zeigte es s Hauptprodd. die Derivate derselben Nitrobenzoësäuren gebil welche bei den Säuren selbst als Hauptprodd. erhalten ware die am wenigsten beständigen Amidderivate die der 4-Chl benzoësäure waren. Bei der Nitrierung der Amide und M

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 46—78.

zoësäuren bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich NO, zoësäure und Methylnitrat (aus den Methylamiden) bzw. min (aus den Dimethylamiden). Die Smpp. der hier unterb. entsprechen durchweg den an analogen Verbb. beobeln. Derivate der *o-Chlorbenzoësäure*, Smp. 140°: *Chlorid*, Sdp.$_{773}$ 229 bis 230°. *Methylester*, Sdp.$_{762,4}$ 234 bis 235°. 141°. *Monomethylamid*, monokline Tafeln, Smp. 121,5°. *l*, farblose Fl., Sdp.$_{14}$ 159°. *2-Chlor-5-nitrobenzoësäure*, *Chlorid*, fester Körper, Sdp.$_{11}$ 157 bis 158°. *Methylester*, okline Nadeln, Smp. 73°. *Amid*, farblose, monokline Nadeln, *Monomethylamid*, farblose, rhombische Nadeln, Smp. 174°. *l*, monokline Kristalle, Smp. 124,5°. *Derivate der m-Chlor-* Smp. 158°: *Chlorid*, Sdp. 222°. *Methylester*, Smp. 21°, *Amid*, Smp. 134,5°. *Monomethylamid*, monokline Nadeln, *methylamid*, rhombische Tafeln, Smp. 61°. *3-Chlor-6-nitro-* Smp. 138°. *Chlorid*, Sdp.$_{17}$ 167°. *Methylester*, große, mono- Smp. 48,5°. *Amid*, trikline Nadeln, Smp. 154°. *Mono-* eine, kleine, weiße Nadeln, Smp. 134°. *Dimethylamid*, Smp. *ivate der p-Chlorbenzoësäure*, Smp. 236,5°: *Chlorid*, Sdp.$_{18}$ *hylester*, Smp. 43°. *Amid*, Smp. 179°. *Monomethylamid*, line Nadeln, Smp. 161°. *Dimethylamid*, monokline Nadeln, *Chlor-3-nitrobenzoësäure*, Smp. 181,5°. *Chlorid*, Smp. 51°, s 170,5°. *Methylester*, weiße, monokline Nadeln, Smp. 83°. , monokline Nadeln, Smp. 156°. *Monomethylamid*, mono- Smp. 135,5°. *Dimethylamid*, große, tafelförmige, rhombische p. 113,5°. *Wt.*

Edward Matthews. Trichlorbenzoësäure [1]). — Vf. erhielt der Einw. von alkoh. NaOH auf Benzonitrilhexachlorid Gemische von Trichlorbenzoësäuren durch fraktionierte der Ba-Salze eine neue *Trichlorbenzoësäure*, welcher er e Konstitution zuschreibt. Er stellte folgende elben dar: *Trichlorbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_3COOH$, aus W., Smp. 163°. *Nitril*, $C_6H_2Cl_3-CN$, von Chinolin auf Benzonitrilhexachlorid, lange, nde Nadeln aus verd. A., Smp. 87°. *Ba-Salz*,



$)_2Ba.3H_2O$. *Sr-Salz*, $(C_6H_2Cl_3COO)_2Sr.3H_2O$. *Ca-Salz*, $OO)_2Ca.4H_2O$. *Ag-Salz*, $C_6H_2Cl_3COOAg$. *Chlorid*, l, Smp. 36°. *Amid*, $C_6H_2Cl_3CONH_2$, kleine Nadeln, Smp. . *Äthylester*, $C_6H_2Cl_3COOC_2H_5$, mit Wasserdampf flüch- *Wt.*

. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer -o-chlorbenzoësäure. [D. R.-P. Nr. 106510] [2]). — Durch o-Chlorbenzoësäure in schwefelsaurer Lsg. erhält man eine *hlorbenzoësäure* vom Smp. 199 bis 200°. Vorteilhaft wird $_2$ bei mäßiger Temperatur, das zweite NO_2 bei einer Tem- 50° eingeführt. Das neue Prod. soll Verwendung finden ng von neuen Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farb- *Oett.*

News **82**, 276. — [2]) Patentbl. **21**, 75.

Walter J. Elliot. Einwirkung von Chloroform und
o-Amidobenzoësäure[1]). — Ähnlich wie auf m-Amidobenzoësäu
Chlf. und KOH auch auf *o-Amidobenzoësäure* ein unter Bi
Aldehydo-o-amidobenzoësäure, welche aber im freien Zust
erhalten werden konnte, sondern nur in Gestalt ihres Pheny
bzw. Semicarbazons. *Phenylhydrazon der Aldehydo-o-amidob*
$NH_2-C_6H_3(COOH)-CH=N-NH-C_6H_5$, durch Einw. von Phen
in essigsaurer Lsg. auf das Einw.-Prod. von Chlf. und KOH au
benzoësäure, kleine, gelbe Nadeln, unl. in W., ziemlich ll. i
230°. *Ba-Salz*, $(C_{14}H_{12}N_3O_2)_2Ba$, gelber, kristallinischer N
Ag-Salz, $C_{14}H_{12}N_3O_2Ag$, hellgelber Niederschlag. *Semica*
Aldehydo-o-amidobenzoësäure, $C_9H_{10}N_4O_3$, mit salzsaurem
azid, grünlichgelbe, mikroskopische Kristalle, unl. in W.,
Smp. 246°.

L. Preuss und A. Binz. Darstellung von Anthranilsäure
nitrotoluol[3]). — Vff. wiesen darauf hin, daß schon bei der
KOH in alkoh. Lsg. auf o-Nitrotoluol in der Kälte *Anthranilsäu*
Ohne Anwendung von A. als Lösungsmittel verläuft die Einw
auf o-Nitrotoluol äußerst stürmisch. Am zweckmäßigsten ve
zur Darst. der *Anthranilsäure* in der Weise, daß man 1 Tl. o-
mit 1 Tl. KOH und $^1/_2$ Tl. W. 5 Stdn. am Rückflußkühler e
Umwandlung des o-Nitrotoluols in Anthranilsäure unter de
des KOH geht ohne Vermittelung des Luftsauerstoffs vor si

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsh
Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotolu
Nr. 114839][4]). — Durch Behandlung von o-Nitrotoluol m
oder alkalischen Erden unter Zusatz von W. (unter Druck
A. (am Rückflußkühler) bis zum Verschwinden des o-Nitroto
erhält man *Anthranilsäure.* Zur Vollendung der Rk. beh
die Fl. mit $(NH_4)_2S$. Die Anthranilsäure wird in bekan
isoliert.

Ernst Erdmann und Hugo Erdmann in Halle a. S.
zur Darstellung eines Riechstoffs: Anthranilsäuremethylester
Nr. 110386][5]). — Durch Einw. von Mineralsäuren auf die m
Lsg. von Anthranilsäure und Zerlegung des entstandenen
durch Soda erhält man den *Methylester der Anthranilsäure.* I
siert in großen, flächenreichen Kristallen, Smp. 23,5°, Sdp.$_{11}$
1,163; ll. in Mineralsäuren, A., Ä. und anderen organische
mitteln, ziemlich schwer l. in W. Zufolge seines orangeblüte
Geruchs soll das Prod. in der Parfümerie Verwendung finde

Ernst Erdmann und Hugo Erdmann in Halle a. S.
zur Darstellung von Anthranilsäuremethylester. [D. R.-P. Nr.
— Man läßt auf Acetanthranilsäure als Ausgangsprod. Me
und HCl einwirken, oder aber man behandelt das Silbersal
mit Methylhalogen. Die Gewinnung des reinen Esters aus den
geschieht in bekannter Weise.

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 213—216. — [2]) W. J. Elliot, Chem.
1513; JB. f. 1896, S. 1240. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900,
— [4]) Patentbl. 21, 1475. — [5]) Daselbst, S. 665. — [6]) Daselbst, S.

[W]albaum. Über das Vorkommen von Methylanthranil-[säureeste]r im Mandarinenöl[1]). — Vf. wies in dem Mandarinenöl, [aus den Früc]hte von Citrus madurensis Loureiro, das Vorhandensein [von Methylantr]*anilsäure-Methylester* nach. Die durch Verseifen desselben [erhaltene Säur]e erwies sich infolge ihrer Überführung in *Methylanilin* [als Methyl-a]*midobenzoësäure*, welche die CH_3-Gruppe in der NH_2-[Gruppe enthält,] und wurde durch ihre Nitroso-, Acetyl- und Benzoyl-[verbindung als Methyla]*nthranilsäure* erkannt. *Methylanthranilsäure-Methylester*, [...]), $(-COOCH_3)$, Sdp.$_{13}$ 130 bis 131°, Smp. 18,5 bis 19,5°, [...Me]*thylanthranilsäure*[2]), $C_8H_9NO_2$, weiße, prismatische, in [...]cierende Kristalle, Smp. 179°. *Methylanilin*, Sdp.$_{75}$ 192°. [...], Smp. 101°. Dinitromethylanilin, Smp. 175°. *Nitroso-*[...*säure*], Smp. 127°. *Acetylmethylanthranilsäure*, Smp. 186°. [...*an*]*thranilsäure*, Smp. 161 bis 162°. *Wt.*

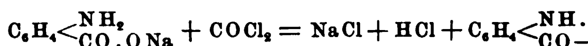
[...u]nd H. Hof. Über Chloryl- und Bromylphtalimid und [...u]ng in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil[3]). — Bei [...] Na-Alkoholat auf Chloryl- und Bromylphtalimid erhält [...]r Konz. der Alkoholatlsg. entweder einen neutralen Ester [...]anilsäure oder einen Harnstoff von der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_6$. [...]n mit weiterem Na in alkoh. Lsg. gehen die neutralen [...]xanthranilsäure in die sauren Ester über, welche sich [...]en mit den von G. Schmidt[4]) durch Einw. von Methyl-[...]ol auf Isatosäure neben Anthranilsäureestern dargestellten [...] von Niementowski und Kozánski[5]) durch Einw. [...]nsäureester auf Anthranilsäureester erhaltenen Körper, [...] $-NHCOOC_2H_5$). Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird [...]xanthranilsäure-Äthylester in Isatosäureanhydrid über-[...]ochen mit Essigsäureanhydrid liefert er Acetylanthranil. [...]n Na-Alkoholaten geht das Isatosäureanhydrid zunächst [...] der Carboxanthranilsäure über, welche dann schon durch [...]lsäureester übergeführt werden. *Bromylphtalimid*, C_6H_4 [...]NBr, durch Eintragen einer alkalischen Phtalimidlsg. in [...]altenes Gemisch von Br und W., schöne Nadeln aus Bzl., [...2]07°. *Chlorylphtalimid*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)NCl$, durch [...]Cl-Gas in mit Eis gekühltes W., in welches man eine [...]limidlsg. eintropfen läßt, so daß Cl immer im Überschuß [...] farblose Nadeln aus Bzl., Smp. 183 bis 185°. *Carbox-*[...]*-Dimethylester*, $C_6H_4(-COOCH_3, -NHCOOCH_3)$, durch Einw. [...]lat auf Bromyl- bzw. Chlorylphtalimid; große, derbe Kri-[...]oin, ll. in Ä., A., Ligroin, Smp. 60 bis 61°, Sdp.$_{12}$ 165 bis [...a]*nthranilsäure-Diäthylester*, harte, derbe Kristalle aus Bzl. [...] in Ä., Bzl., Ligroin, Smp. 43 bis 44°, Sdp.$_{10}$ 174°. *Harn-*[...]$OCH_3)-NH-CO-NH-CO(COOCH_3)C_6H_4$, ll. in Chlf., [...] Toluol, unl. in Ä., Bzl., Ligroin, Smp. 142 bis 143°. *Saurer* [...]*ilsäure-Äthylester*, feine Nadeln, Smp. 126° unter Zers.

---

[1]) [J. pr. C]hem. [2] 62, 135—140. — [2]) G. Fortmann, J. pr. Chem. [2] [...] 1897, S. 2593. — [3]) Ber. 33, 21—29. — [4]) J. pr. Chem. [2] 36, 370; JB. f. 1884, S. 897; f. 1887, S. 2020. — [5]) Ber. 22, [...]89, S. 1669.

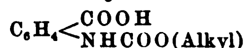
Isatosäureanhydrid, schöne, quadratische, nach Messunge dem monoklinen Kristallsystem angehörende Tafeln aus Ac durchsichtige, bei 240° sich zers. Kristalle aus A. *Acetylant* (–CO, –N–COCH$_3$), Smp. 79 bis 80°, Sdp.$_{13}$ 148 bis 149°. *säure-Methylester*, Sdp.$_{15}$ 135,5°. *Anthranilsäure-Amylester*, Sdp.$_{13^1/_2}$ 169 bis 170°. *Anthranilsäure-Isobutylester*, farblose 156 bis 157°.

Ernst Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Dar Isatosäure. [D. R.-P. Nr. 110577][1]). — Durch Einw. vo Anthranilsäure oder deren Salze bei 100° und darüber entste Weise *Isatosäure*:



Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elbe fahren zur Darstellung von Isatosäure. [D. R.-P. Nr. 11 Durch Einw. von Acetylchlorid auf Carboxyalkylanthranils hält man in fast quantitativer Ausbeute die *Isatosäure*.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfel zur Darstellung von Carboxyalkylanthranilsäuren. [D.R.-P.N — Man erhält die sauren *Carboxyanthranilsäurealkylester*:



in fast quantitativer Ausbeute durch Einw. von alkoh. Al (durch Einw. von K- oder Na-Alkylat in verd. alkoh. Ls substituierte Halogenverbindungen des Phtalimids entstehend *anthranilsäuredialkylester*.

D. Vorlaender und E. Mumme. Über Anildiessi säure[4]). — Die bei der Darst. der Phenylglycin-o-carb Anthranilsäure, Chloressigsäure und Soda in geringer Menge *Anildiessig-o-carbonsäure (Diessiganthranilsäure)* wird leicht von Chloressigsäure in neutraler Lsg. und auch beim Koch Lsgg. von phenylglycincarbonsaurem und chloressigsaurem Sie bildet einen neutralen *Trimethylester*, reagiert nicht mit und gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl$_3$ keine Färbung. Beim Alkalilauge bildet sie ein Indoxylderivat, welches durch salzsaurer Lsg. mit FeCl$_3$ in einen indigoartigen, Wolle im grünblau färbenden Farbstoff übergeht. Durch Änderung der bedingungen erhält man verschieden gefärbte Körper, von Wolle violett anfärbt. Der Trimethylester gibt bei der K mit Na-Alkoholat einen bei 36° schm. *Methylester der Indo säure*, C$_6$H$_4$[–C(OH)=, –N(CH$_2$COOH)–]C–COOCH$_3$. *carbonsäure*, C$_6$H$_4$[–COOH, –N(–CH$_2$COOH, –CH$_2$COO Tafeln oder Blättchen aus W., Smp. ungefähr 212° unter Zer *Trimethylester*, C$_{11}$H$_8$NO$_6$(CH$_3$)$_3$, Smp. 62°.

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Dar Glycocollderivaten aromatischer Amido- und Amidooxyc [D. R.-P. Nr. 106502][5]). — Durch Einw. von NH$_3$ oder Am

[1]) Patentbl. 21, 759. — [2]) Daselbst, S. 1279. — [3]) Daselbs
[4]) Ber. 33, 3182—3183. — [5]) Patentbl. 21, 155.

Chloracetylchlorid und Amido- oder Amidooxycarbonsäureester ndenen Chloracetylderivate erhält man *Glycocollderivate* der all- nen Formel $R<{NH.CO.CH_2.NX_2 \atop CO.O.R'}$ (R bedeutet ein aromatisches al, R' ein Alkyl). In der Patentschrift ist eine große Zahl der cetylderivate der Amido-(bzw. Amidooxy-)carbonsäureester und raus dargestellten Glycocollderivate beschrieben. Die neuen Prodd. in W. mit neutraler Rk. l. Salze und eignen sich daher auch vor- h für subcutane Injektion. — Nach einem weiteren Patent des- unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 108871][1]) kann man auch en Carbonsäuren selbst ausgehen und das schließlich erhaltene esterifizieren. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure. [D. R.-P. 1067][2]). — Erhitzt man das Gemisch von Anthranilsäure, deren oder Estern mit Polyhydroxylverbb. der Fettreihe und Ätzkali bis zur Bildung von Indigoleukokörpern [Patent Nr. 105569][3]), n bloß bis zum Eintritt einer durch Gasentw. charakterisierten o erhält man die Alkalisalze der *Phenylglycin-o-carbonsäure*. Die eidung der freien Amidosäure erfolgt im allgemeinen durch vor- e Neutralisation der wäss., eventuell einzuengenden Lsg. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ren zur Darstellung von neutralen Estern der Phenylglycin-o- säure. [D. R.-P. Nr. 111911][4]). — Durch Einw. der Ester der ssigsäure auf die Ester der Anthranilsäure mit oder ohne Zusatz ustischen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien werden neutrale *der Phenylglycin-o-carbonsäure* erhalten. *Oett.*

). Vorlaender und R. von Schilling. Isomere Estersäuren der lglycin-o-carbonsäure[5]). — Vff. stellten isomere Methyl- und Äthyl- uren der *Phenylglycin-o-carbonsäure*, $C_6H_4(-COOH, -NHCH_2COOH)$, *Methylestersäure*, $C_6H_4(-COOH, -NHCH_2COOCH_3)$, durch 4- bis liges Erhitzen mit Methylalkohol und konz. H_2SO_4, Smp. 160°. *stersäure*, $C_6H_4(-COOH, -NHCH_2COOC_2H_5)$, Smp. 152°. *Methyl- ure*, $C_6H_4(-COOCH_3, -NHCH_2COOH)$, durch partielle Verseifung methylesters oder durch Einw. von Chloressigsäure auf den An- säure-Methylester, Smp. 182° nach vorhergehendem Sintern. *Äthyl- ure*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -NHCH_2COOH)$, schm. ebenso wie die lestersäure bei 182° nach vorhergehendem Sintern. *Wt.*

). Vorlaender und H. Weissbrenner. Einwirkung von Am- k und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure[6]). — Bei der Einw. H_3 und Anilin auf *Phenylglycin-o-carbonsäure* reagiert hauptsäch- s aliphatische Carboxyl bzw. Carboxalkyl. Das aromatische Carb- wird zuweilen ganz oder teilweise abgespalten. *Amidäthylester*, $-COOC_2H_5, -NHCH_2CONH_2)$, weiße Nadeln aus A., Smp. 180 bis *Diamid*, $C_6H_4(-CONH_2, -NHCH_2CONH_2)$, schmale Blättchen ., Smp. 198 bis 200°. *Anilsäure*, $C_6H_4(-COOH, -NHCH_2CONHC_6H_5)$,

Patentbl. 21, 522. — [2]) Daselbst, S. 823. — [3]) Daselbst 20, 881; vgl. 1899, S. 2197. — [4]) Patentbl. 21, 956. — [5]) Ber. 33, 553—554. — lbst, S. 555—556.

weiße Nadeln aus wäss. A., schm. unter Zers. gegen 235°. *ester*, $C_6H_4(-COOCH_3, -NHCH_2CONHC_6H_5)$, Smp. 140 bis *äthylester*, $C_6H_4(-COOC_2H_5, -NHCH_2CONHC_6H_5)$, Smp. 1 *Indoxylsäureanilid*, $C_6H_4(-NH, -COH=)C-CO-NHC_6H_5$, densation der Anilester mit alkoholfreiem Na-Alkoholat, nal Nadeln aus sd. A., sintert oberhalb 210° zusammen und z raschem Erhitzen unter Indigobildung.

D. Vorlaender und H. Weissbrenner. Acetylierung glycin-o-carbonsäure [1]). — Während die direkte Acetylierung *glycin-o-carbonsäure* nicht gelang, erhielten Vff. beim I Phenylglycin-o-carbonsäure-Diäthylesters mit Essigsäurea Acetylchlorid den *Acetdiäthylester*, $C_6H_4[-COOC_2H_5, -$ $CH_2COOC_2H_5]$, große, farblose Tafeln oder Prismen aus Ä geht sehr leicht in Indoxyl bzw. Indigo über, läßt sich nicht konz. H_2SO_4 bei 100°, sowie auch von kalter, wäss. bzw. kondensieren. *Acetphenylglycincarbonsäure*, $C_6H_4[-COOH,$ $CH_2COOH]$, weiße Kristalle aus W., Smp. ungefähr 210° verwandelt sich ebenso leicht wie der Ester beim Erhitzen der H_2SO_4 auf 100° in Indigosulfosäuren, läßt sich aber verd. KOH kondensieren.

D. Vorlaender und W. Meusel. Über Ester der glycin-o-carbonsäuren [2]). — Vff. wiesen nach, daß die *Dia* *Acetphenylglycincarbonsäure* wahre Ester dieser Säure sind, Indigobildung aus denselben auf der Kondensation dieser zu Indoxylderivaten beruht. Sie fanden, daß bei der Darst. *esters der Acetphenylglycincarbonsäure* sowohl durch Esteri Säure, als auch durch Acetylierung des Esters der Phenylg säure und endlich durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-Sa phenylglycincarbonsäure stets derselbe Ester entsteht. Fe sie, daß die beiden *isomeren Monoäthylester der Acetphenylg* *säure*, der durch Halbverseifung des Diäthylesters entstehen 130 bis 132° und der durch Halbesterifizierung der Säure vom Smp. 86 bis 87°, beim Kochen mit verd. Alkalilauge ni übergehen, also die normale Konstitution als Ester der Acetp carbonsäure besitzen. Schließlich wiesen Vff. darauf hin, der Acylphenylglycincarbonsäure und Indoxylderivate sich konz., etwa 60%iger rauchender H_2SO_4 ziemlich sicher u lassen, da die Verbb. der Phenylglycincarbonsäure beim H_2SO_4 keine Indigosulfosäure geben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elb fahren zur Darstellung von Amidophenylglycinsulfosäuren Homologen. [D. R.-P. Nr. 113941] [3]). — Durch Erhitzen von essigsäure mit m-Diaminsulfosäuren bzw. deren Salzen, event von Natriumacetat in wäss. Lsg. auf Temperaturen von erhält man die entsprechenden Glycine. Die bei der Darst Lsgg. der *Amidophenylglycinsulfosäuren* können direkt zu Farbstoffen verwendet werden.

---

[1]) Ber. 33, 556—557. — [2]) Daselbst, S. 3183—3185. — 21, 1349.

sche Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur on Saccharin. [D. R.-P. Nr. 113720][1]). — Nimmt man des o-Toluolsulfamids in stark alkalischer Lsg. vor, so ernd die theoretische Menge von $KMnO_4$ zur Bildung von *enzoësäure*. Diese Verb. kann nun in einfacher Weise in rgeführt werden, indem man die trockene Säure oder deren rsulfonsäure, schwacher, rauchender H_2SO_4, Schwefelsäure- oder konz. H_2SO_4 behandelt. *Oett.*

hon. Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln[2]). — Verfahren von Schmitt zum Nachweis von *Saccharin* in ise modifiziert: Mindestens 200 ccm Fl. werden nach dem H_3PO_4 dreimal mit 35 bis 40 ccm eines Gemisches gleicher P. Ä. ausgeschüttelt, das erhaltene Extrakt mit W. ge- einer Platinschale eingedunstet und der Rückstand unter bis 6 Tropfen reiner NaOH versichtig zu ruhigem Schmelzen e Schmelze wird mit W. aufgenommen, mit H_2SO_4 an- eimal mit je 30 ccm Benzin ausgeschüttelt, das filtrierte iner Porzellanschale verdunstet und der Rückstand mit r verd. $FeCl_3$-Lsg. (1 : 10000) versetzt. Bei Anwesenheit *n* entsteht die bekannte violette Färbung mit der aus dem bildeten Salicylsäure. *Wt.*

révans. Über den Nachweis von Saccharin in Nahrungs- Da das Verfahren von Truchon[4]) zum Nachweis von Nahrungsmitteln bei gewissen Substanzen, so z. B. bei durch gewisse in Ä. und P. Ä. l. Gerbstoffe und ebenso chen Bieren und Weinen eine Rk. auf Salicylsäure gibt, *harin* gleichwohl nicht vorhanden ist, hat Vf. das Verfahren en abgeändert. Die zu prüfende Fl. wird mit einem Über- onz. $FeCl_3$-Lsg. versetzt, dann $CaCO_3$ bis zur Neutralität en Alkalität zugegeben und das Filtrat dann in alter Weise den Fe-Niederschlag geht keine Spur von Saccharin über. altene Violettfärbung rührt ausschließlich von der aus dem standenen Salicylsäure her. *Wt.*

der. Eine neue Methode zum Nachweise des Saccharins, re oder auch einer Mischung dieser beiden Körper[5]). — nnachweis wird die Lsg. des genannten Stoffes in schwach W. tropfenweise unter Umschwenken mit einer p-Diazo- versetzt, bis die grüngelbe Farbe der Fl. verschwindet, man d versetzt die abgetrennte äth. Lsg. mit 10%iger NaOH. n wird dann die äth. Schicht grün gefärbt, die wäss. rot- man zur abgetrennten grünen Ä.-Lsg. 5 ccm konz. NH_3, so wird letzteres blaugrün gefärbt und der Ä. entfärbt. nach dieser Methode in einer Substanz geprüft werden, an es mit Ä. und prüfe dann den Ä.-Rückstand. Zum Salicylsäure fügt man zu der schwach alkalischen Lsg.

---

bl. 21, 1348. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 48—49; Ref. Chem. 1. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 131—133; Ref. Chem. Centr. - [4]) Siehe das vorangehende Referat. — [5]) Pharm. Centr.-H.

p-Diazonitranilinlsg., bis die rote Farbe eben verschwindet, und schüttelt dann die Ä.-Lsg. mit NaOH. Es tritt Rotf wäss. Schicht ein, während der Ä. ungefärbt bleibt. Wird die r Ä.-Lsg. mit NH_3 geschüttelt, so färbt sich letzteres rot. W Gemenge von Saccharin und Salicylsäure prüfen, so fügt Lsg. des Gemenges in schwach alkalischem W. so lange p- nilinlsg., bis die auftretende Rotfärbung verschwindet, schüt trennt von der wäss. Schicht und fügt zur Ä.-Lsg. 10%i Schüttelt man jetzt, so wird die Ä.-Lsg. grün, die wäss. Lsg. man die Ä.-Lsg. ab und gibt NH_3 hinzu, so nimmt letztere Schütteln eine violette Farbe an, die Ä.-Lsg. wird farblos gestattet daher zu entscheiden, ob Saccharin, Salicylsäure o menge beider Stoffe vorliegt. Im ersten Falle ist diese Lsg im zweiten rot, im dritten violett. Die Körper müssen, wenn eintreten sollen, in möglichst reinem Zustande extrahiert Schluß wird die Bereitung des oben genannten Reagens besch

Ed. Delle. Quantitative Bestimmung des Saccharins in G — Vf. extrahiert die von A. befreite zu untersuchende 100 ccm), falls dieselbe frei von Salicylsäure ist, nach den mit NH_3PO_4 mit Ä. oder mit einem Gemisch von Ä. und P das Extrakt ein, führt das *Saccharin* durch Schmelzen m salicylsaures Kalium über, zers. dasselbe mit Essigsäure, ex Salicylsäure mit Benzin, wägt sie und erhält durch Multip 0,77 das *Saccharin*. Die erhaltene Salicylsäure kann aber Rémond kolorimetrisch durch Vergleich mit Salicylsäurel kanntem Gehalt nach Zusatz von $FeCl_3$ bestimmt werden.

G. Maselli. Über die Chlorderivate des Benzoylsul Vf. erhielt das schon von Jesurun[3]) beschriebene *Mono Pseudosaccharins* durch Einleiten von Cl-Gas in eine wäss. S Dasselbe erwies sich als nicht so leicht zersetzlich, wie Jesu und wurde durch Umwandlung in den *Pseudosaccharin-Äth* tifiziert. *Pseudosaccharinmonochlorid*, $C_7H_4SNClO_2$, weiße M Chlf., CCl_4, Bzl., leichter in Ligroin und Toluol, schm. gege sublimiert beim Erhitzen auf 190° in CO_2-atm. unter teilwei langen, nadelförmigen Kristallen. *Pseudosaccharin-Äthylester*, Smp. 225°.

C. Maselli. Synthese des Oxymethylbenzoylsulfinids. Mitteilung[4]). — Vf. erhielt *Oxymethylbenzoylsulfinid*, C_8H_7N Erwärmen von Saccharin mit einer 10%igen Formaldehy matische Kristalle, l. in A., wl. in Ä., unl. in kaltem W., Chlf Ligroin, schm. unter teilweiser Zers. bei 225°, gibt mit fuchsi Säure keine Färbung, red. Nesslers Reagens und ammo Silbernitratlsg., diese aber nur nach dem Versetzen mit KO

F. S. Hollis. Das symmetrische Chlorid der p-Nitro-o-s säure[5]). — Bei der Einw. von PCl_5 auf das wasserfreie, sa der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure bilden sich sowohl das as-, w

---

[1]) Rev. intern. falsif. 13, 131—132; Ref. Chem. Centr. 71, — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 529—539. — [3]) Ber. 26, 2286; S. 1281 f. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, II, 31—35. — [5]) Amer. C 233—255.

rid, und zwar das erstere, wenn man 2,5 Moll. PCl_5 und 1 Mol. freies, saures K-Salz 5 Stdn. auf 150° erhitzt, das letztere, wenn 2 Moll. PCl_5 und 1 Mol. wasserfreies, saures K-Salz anfangs auf erhitzt und bei Beginn der Rk. nicht weiter erhitzt, sondern die nn bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende führt. Beim Behandeln l. und $AlCl_3$ geben beide Chloride ein und dasselbe *p-Nitro-o-lbenzolsulfochlorid*, welches durch W., A., verd. oder konz. HCl, H_2SO_4 in *p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäure* umgewandelt wird. Einw. von PCl_5 auf ihr Na-Salz wird sie wieder in das Chlorid verwandelt. Bei der Einw. von konz. NH_3 auf das Chlorid ent- zuerst das *Lactim der p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäure* und bei er Einw. ein Körper von unbekannter Zus., der wahrscheinlich Zers. des zuerst gebildeten Lactims entstanden ist. Durch Er- des Lactims mit konz. HCl im geschlossenen Rohre erhält man das *NH_4-Salz der p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäure. as-Chlorid Nitro-o-sulfobenzoësäure*, lange, monokline Prismen, Smp. 57° (un- *s-Chlorid*, kleine, monokline Kristalle, Smp. 94° (unkorr.). *p-Nitro-oylbenzolsulfochlorid*, kleine, anscheinend monokline Kristalle mit oëdalem Habitus oder körniges Pulver, Smp. 177° (unkorr.). Salze *Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)(-COC_6H_5, -SO_2OH)$: *lz* kristallisiert mit 3, 3½, 6 oder 7 Moll. H_2O. *Na-Salz*, $NSO_6Na.H_2O$, feine, weiße, monokline Prismen. *K-Salz*, feine, Nadeln. *Mg-Salz*, $(C_{13}H_8NSO_6)_2Mg.9\frac{1}{2}H_2O$, tafelförmige, perl-glänzende, monokline Kristalle. *Ca-Salz*, $(C_{13}H_8NSO_6)_2Ca.3H_2O$, perlmutterglänzende Tafeln. *Pb-Salz*, $(C_{13}H_8NSO_6)_2Pb.5\frac{1}{2}H_2O$, tafelförmige, monokline Kristalle. *NH_4-Salz*, $(NO_2)C_6H_3(-COC_6H_5$, $ONH_4)$, gelbes, kristallinisches Pulver oder dicke, nadelförmige le. *Lactim*, $(NO_2)C_6H_3(-C-C_6H_5, -SO_2-N)$, hellgrünes, körniges , Smp. 234° (unkorr.). *Körper von unbekannter Konstitution*, rote, he Masse, Smp. oberhalb 275° (unkorr.). *Wt.*

ohann Walter in Genf. Verfahren zur Darstellung von Amido-sulfonsäuren. [D. R.-P. Nr. 109487][1]). — *Nitroalphylcarbonsäuren* bei Behandlung mit Alkalisulfiten besonders leicht in *Amido-mono- und -disulfosäuren* übergeführt. *Oett.*

Vilhelm Braren und Eduard Buchner. Über Pseudophenyl-ure. [IV. Mitteilung][2]). — Im Verfolg der Untersuchung von ner[3]) über die Pseudophenylessigsäure suchten Vff. weitere Be-für das Vorliegen von C-Siebenringen in den *Isophenylessigsäuren*, als Cykloheptatriëncarbonsäuren aufgefaßt werden, zu erbringen. ang ihnen dies einmal, indem sie die *α-Isophenylessigsäure* in ein obromid überführten, das bei der Reduktion mit Zn-Staub und HCl eine *Bromcykloheptencarbonsäure* gab, die bei der weiteren von Zn-Staub und Eisessig die *Δ^1-Cykloheptencarbonsäure (Suberen-säure)* lieferte. Die *β-Isophenylessigsäure* lieferte bei der Reduktion -Amalgam in der Kälte ein bei 18° schm. Tetrahydroprod., welches s identisch erwies mit einer zweiten Cykloheptencarbonsäure, die

[1]) Patentbl. 21, 568. — [2]) Ber. 33, 684—691. — [3]) Daselbst 31, 2241—2247; 1898, S. 1805.

vermutlich die *Δ^2-Cykloheptencarbonsäure* ist und von Ei Willstaetter zuerst irrtümlich als *$\Gamma\alpha$-Δ^2*-1,4-Äthylcyklop säure beschrieben ist. Die oben erwähnte *Bromcyklohepte* geht durch Addition von zwei weiteren Br-Atomen in eine sches $KMnO_4$ beständige *Tribromcykloheptencarbonsäure* üb mit dem früher beschriebenen Trihydrobromid identisch erwie *heptencarbonsäure (Suberencarbonsäure)*, Smp. 51 bis 52°. *heptencarbonsäure*, $C_8H_{12}O_2$, Smp. 18 bis 20°, Sdp.$_{785}$ 250 bis sich beim Kochen mit alkoh. KOH in die *Δ^1*-Säure um $(C_8H_{11}O_2)_2Ca . 4H_2O$, farblose, sternförmig gruppierte Na *Δ^2-Cykloheptencarbonsäureamid*, $C_8H_{13}NO$, Smp. 159°. *T heptancarbonsäure*, $C_8H_{11}Br_3O_2$, Smp. 161 bis 162°. Im Ans wies E. Buchner nach, daß der Smp. des Δ^1-Cyklohepten amids, wie er schon früher angegeben, bei 126° liegt und n bis 136°, wie Willstaetter [1]) ihn gefunden haben will.

L. Rügheimer und F. Fehlhaber. Über Homologe flavins [2]). — Vff. fanden, daß die Ester aller Analogen säure, die nicht wie die Acetursäure ein aliphatisches, sonde die Tolursäuren, ein aromatisches Säureradikal enthalten, b von PCl_5 dem Hippuroflavin [3]) analoge Körper liefern. Di Aminbasen auf dieselben verläuft in gleicher Weise wie bei d flavin, nur werden bei der Einw. von Nitrobenzol auf diese um 2 H-Atome ärmeren Prodd. erhalten, wie sie bei dem H entstehen. *p-Tolursäure-Äthylester* [4]), $CH_3C_6H_4CONHCH$ kleine, konzentrisch gruppierte Nadeln, sll. in A., Ä., Bzl., Ch *p-Toluroflavin (p-Dimethylhippuroflavin)*, $C_{20}H_{14}N_2O_4$, au mit PCl_5, kleine, gelbe, sternförmig gruppierte Nädelchen A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., bräunt sich, ohne zu schm., be *hydro-p-toluroflavindianilid*, $C_{32}H_{28}N_4O_4$, mit Anilin, farbl nische Masse, unl. in den gebräuchlichen Solventien, gibt b von Nitrobenzol *p-Toluroflavinmonoanilid*, $C_{26}H_{21}N_3O_4$, k seideglänzende Nadeln, kaum l. in Ä., ziemlich ll. in Bzl., sd. A., Smp. 255 bis 257° unter teilweiser Zers. *Dihydro-p di-p-toluid*, $C_{34}H_{32}N_4O_4$, gleicht in seinen Eigenschaften der den Anilinverb. *p-Toluroflavin-p-toluid*, $C_{27}H_{23}N_3O_4$, glänzende Nadeln aus A., schwer l. in A., leichter in Eisessi alkohol, schm. noch nicht bei 270°. *o-Tolursäureester*, Nadeln aus W., sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Smp. 55°. *o-Tolur methylhippuroflavin)*, $C_{20}H_{14}N_2O_4$, nadelförmige Kristalle bräunt sich bei 285°, ohne zu schm. *Cuminursäureester*, (C CONHCH$_2$COOC$_2$H$_5$, kleine, konzentrisch gruppierte Na ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in kaltem W., Smp. 49°. *flavin (Di-p-isopropylhippuroflavin)*, $C_{24}H_{22}N_2O_4$, prac glänzende, dünne Tafeln aus A. oder Eisessig, Smp. 230 bi Zers. *Dihydrocuminuroflavindianilid*, $C_{36}H_{36}N_4O_4$ kristalli

---

[1]) Ber. 31, 2506; JB. f. 1898, S. 2235; siehe auch Ber. 3 1899, S. 1724. — [2]) Ann. Chem. 312, 65—80. — [3]) Siehe L. Ann. Chem. 287, 50; JB. f. 1895, S. 2470. — [4]) Siehe G Moeller, Ann. Chem. 250, 376; JB. f. 1889, S. 2176.

nmonoanilid, $C_{30}H_{29}N_3O_4$, kleine, hellgelbe, seidenartig
lelchen aus Amylalkohol, schwer l. in A., leichter in Eis-
och nicht bei 290°. *2,4,5-Trimethylhippursäure (Durylur-*
$_3C_6H_2CONHCH_2COOH$, durch Einw. von Glycocoll auf
echlorid in Ggw. von NaOH, glänzende, große Tafeln oder
schelförmig angeordnete Nadeln aus W., ll. in sd. W. und
unl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Smp. 167°. *Ca-Salz*, $(C_{12}H_{14}NO_3)_2$
schelförmige Kristalle. *Ba-Salz*, $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$,
sammengesetzte, blattartige, mikroskopische Gebilde. *Zn-*
$NO_3)_2Zn \cdot 2^1/_2 H_2O$, nadelförmige, zu Büscheln und Sternen
gerte Kristalle. *Äthylester*, $(CH_3)_2C_6H_2CONHCH_2COOC_2H_5$,
ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Smp. 96°, liefert ebenfalls mit
uroflavin, aber nur in sehr geringer Menge. *Wt.*

e. Kondensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester [1]).
bei der Kondensation von 2 Moll. *Benzylcyanid* mit 1 Mol.
er in Ggw. von Na-Äthylat ein *Lacton* von der Formel
aus welchem ein Mono- und Di-Na-Salz, ein Methylester
dargestellt wurden. Als Nebenprod. wurde noch eine in
usgebildeten, rautenförmigen Täfelchen kristallisierende
p. 105 bis 115° erhalten, deren Natur ebenfalls noch nicht
Lacton $C_{20}H_{14}N_2O_3$, kurze, derbe Kristalle aus Essig-
l. in Ä. und P.Ä., Smp. 204 bis 205°. *Mono-Na-Salz*,
glänzende Blättchen oder wohlausgebildete, tafelförmige
Na-Salz, Warzen aus W., büschelförmig angeordnete weiße
A., äußerst ll. in W. *Methylester*, konzentrisch gruppierte,
felchen, sehr schwer l. in Ä., Smp. 156°. *Oxim*, kurze,
trisch gruppierte, bei 179 bis 180° unter Gasentw. sich
us verd. A. *Wt.*

pes-Poratynski. Über die Polymerisation des p-Tolu-
tolin, $(CH_3C_6H_4CN)_3$ [2]). — Man erhält das trimol. *p-Tolu-*
Kyantolin, $(CH_3C_6H_4CN)_3$, durch Erhitzen von p-Tolu-
lchlorid, NH_4Cl und $AlCl_3$ auf 150°, schöne, weiße, stark
delförmige Kristalle aus Bzl., unl. in W., wl. in A., ll. in
276 bis 277°. Durch Zn-Staub wird es in Eisessiglsg. in
n analoge *p-Toluilin*, $C_{24}H_{22}N_2$, übergeführt, kleine, weiße
W., Smp. 234 bis 235°. In Ggw. von alkoh. KOH oxydiert
den Luftsauerstoff unter starker Fluorescenz, gibt mit
tCl_6 Salze, ist *Tritolylglyoxalin*. *Wt.*

er. Zur Kenntnis der o- und p-Chlorphenylessigsäure [3]).
die *o-Chlorphenylessigsäure* aus dem o-Toluidin durch
n o-Chlortoluol, o-Chlorbenzylchlorid, o-Chlorbenzylcyanid,
acetamid und *o-Chlorphenylessigsäure*. Die *p-Chlorphenyl-*
rde aus dem p-Toluidin durch Überführung in p-Chlor-
rbenzylchlorid, p-Chlorbenzylcyanid, p-Chlorphenylessig-
er und Verseifen desselben gewonnen. Von beiden Säuren
bisher noch unbekannte Derivate dargestellt. *o-Chlor-*

3, 966—971. — [2]) Bulletin de l'Académie des Sciences de
Ref. Chem. Centr. 71, II, 477. — [3]) J. pr. Chem. [2] 62,

benzylcyanid, farbloses Öl von schwachem Geruch, Sdp. 24
o-Chlorbenzylphenylamidin, $Cl-C_6H_4-CH_2-C(=NH, -NHC_6H$
Cyanid mit Anilin, schwach bräunliche Nadeln, Smp. 117°. *o-C*
thioacetamid (Thioamid der o-Chlorphenylessigsäure), $Cl-C_6$
(–SH, =NH), aus dem Cyanid in einer Lsg. von alkoh. NH
weiße Blättchen, Smp. 137°. *o-Chlorphenylacetamid*, Cl–
$-CONH_2$, aus dem Cyanid mit konz. H_2SO_4, weiße Blättche
sd. Bzl. und W., schwer l. in Ä., unl. in P.Ä., Smp. 175°. *o-C*
essigsäure, $Cl-C_6H_4-CH_2-COOH$, aus dem Amid mit H_2SO_4
schöne, lange, derbe, rein weiße Nadeln, Smp. 95°. *NH_4-Sa*
$-CH_2-COONH_4$, weißes, kristallinisches Pulver. *o-Chlorphen*
$Cl-C_6H_4-CH_2-CONHC_6H_5$, weiße Nadeln, unl. in W., ll. in
Smp. 138,5°. *o-Chlorphenylacet-o-toluidid*, $Cl-C_6H_4-CH_2-CON$
weiße Nadeln, Smp. 174°. *o-Chlorphenylacet-p-toluidid*, we
Smp. 169,5°. *Phenylhydrazid der o-Chlorphenylessigsäure*, Cl–
$-CONHNHC_6H_5$, weiße Blättchen, Smp. 175°. *Äthylester*
$-CH_2COOC_2H_5$, wasserhelle Fl., $Sdp._{23}$ 134°. *Methylester*,
Fl., $Sdp._{23}$ 125 bis 128°. *p-Chlorphenylessigsäure*, Smp. 10
p-Chlorphenylacetanilid, fächerartig angeordnete, längliche, v
chen, Smp. 164,5°. *p-Chlorphenylacet-o-toluidid*, Smp. 179°
phenylacet-p-toluidid, weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 189,5°. *Phe*
weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 166°. *Dinitro-p-chlorphen*
$C_8H_5N_2ClO_6$, erhalten mittels rauchender H_2SO_4 von 25 Proz
gehalt und roter rauchender HNO_3, schwach gelbe Nadeln,
Eine Mononitro-p-chlorphenylessigsäure wurde nicht erhalten
p-chlorphenylessigester, $C_{17}H_{15}ClO_3$, aus der Na-Verb. des p-C
essigesters mit Benzoylchlorid, weiße Nadeln, Smp. 97 bis 98

Nathan Moses. Über p-Cyanbenzylchlorid [1]). — V
eine Reihe von ihm dargestellter Abkömmlinge des *p-Cyanbe*
p-Cyanbenzylrhodanid, $CN-C_6H_4-CH_2-SCN$, mittels KS
seideglänzende Nädelchen aus 75%igem A., Smp. 85 bis 86
vierstündigen Erhitzen mit konz. HCl im geschlossenen Rohr
Benzylsulfid-p-dicarbonsäure, $S(CH_2-C_6H_4-COOH)_2$. *p-Cyan*
$S(CH_2C_6H_4-CN)_2$, mittels KSH, gelblich gefärbte Blättche
A., Smp. 114,5°. — *p-Cyanbenzaldehyd*, mittels $Cu(NO_3)_2$, lan
Smp. 100°, gibt beim Kochen mit Kaliumacetat und Essigsä
p-Cyanzimtsäure, $CN-C_6H_4-CH=CH-COOH$, kurze, breite
in A., Chlf., Bzl., Ligroin, Smp. 248 bis 249°. Wendet ma
acetat an Stelle des Kaliumacetats an, so bildet sich *p-Aldehy*
p-Cyanhydrozimtsäure, $CN-C_6H_4-CH_2-CH_2-COOH$, durch
der p-Cyanzimtsäure mit 5%igem Na-Amalgam in alkalischer
sechsseitige Prismen aus W., Smp. 135 bis 136°, wird durch
zu *p-Hydrozimtcarbonsäure*, $HOOC-C_6H_4-CH_2-CH_2-COO$
gegen 280° sich zers. Nädelchen. *Di-p-cyanbenzylacetessigeste*
$-C(CH_2C_6H_4CN)_2COOC_2H_5$, mittels Natracetessigesters, fe
aus A., Smp. 133 bis 134°. *Di-p-cyanbenzylcyanessigester*,
$-C_6H_4CN)_2COOC_2H_5$, mittels Natriumcyanessigesters, weiße, ra
Kristallmasse, Smp. 110,5°, wird durch HCl bei 160° zu *D*

[1]) Ber. 33, 2623—2630.

essigsäure*, $(HOOC-C_6H_4-CH_2)_2CHCOOH$, verseift bzw. gespalten, se, spießige Prismen aus Eisessig, Smp. 270 bis 271°. *Di-p-cyan-malonester*, $(CN-C_6H_4-CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$, mittels Natriummalon- Nadeln aus Eisessig, Smp. 194°, wird durch HCl zu der oben iebenen, bei 270 bis 271° schm. Tricarbonsäure verseift. *p-Cyan-ylmethan*, $CN-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$, mit Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ er-, Prismen aus A., Smp. 50 bis 51°, wird durch alkoh. KOH zu *nylmethan-p-carbonsäure*, $HOOC-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$, verseift, grau nde Blättchen aus Eisessig, l. in A., Smp. 157 bis 158°. *p-Cyan-tolylmethan*, $CH_3-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CN$, mittels Toluols in Ggw. lCl_3, bräunliches, violett fluorescierendes Öl, $Sdp._{15}$ 198 bis 199°, durch konz. HCl bei 150° zu *p-Tolylphenylmethancarbonsäure*, $C_6H_4-CH_2-C_6H_4-COOH$, verseift, weiße, pilzförmig gruppierte n aus A., Smp. 134 bis 135°. *Di-p-dicyanbenzylamin*, $(CN-C_6H_4$ $)_2NH$, mittels alkoh. NH_3, weiße, scharfkantige Säulen aus A., die Messungen von Tietze dem triklinen System angehören, Smp. 105 6°, wird durch Kochen mit rauchender HCl in das *HCl-Salz der onsäure des Dibenzylamins*, $HCl.NH(CH_2-C_6H_4-COOH)_2$, über-t, sternförmig gruppierte, oberhalb 280° schm. Nadeln aus W. *tricyanbenzylaminchlorhydrat*, $HCl.N(CH_2-C_6H_4-CN)_3$, Nebenprod. Darst. des Di-p-dicyanbenzylamins, lange, sternförmig gruppierte, en 270 bis 280° sich zers. Nadeln. *p-Cyantriphenylmethan*, CN $-CH(C_6H_5)_2$, aus p-Cyanbenzalchlorid und Benzol in Ggw. von große, gelbliche Prismen aus A., Smp. 100°. *Wt.*

mil Fischer und A. Mouneyrat. Spaltung einiger racemischer säuren in die optisch-aktiven Komponenten. IV.[1]). — Wie schon [2]) angedeutet, gelingt es, das synthetische i-Benzoylphenylalanin des Cinchoninsalzes in die aktiven Komponenten zu spalten. Vff. en aus der einen aktiven Benzoylverb. durch Abspaltung des Ben-las *d-Phenylalanin*, den optischen Antipoden des von E. Schulze[3]) iebenen l-Phenylalanins. Das *Benzoyl-l-phenylalanin* wurde nicht rhalten. Im weiteren erhielten Vff. noch aus der α-Aminobutter-mittels des Morphin- bzw. Brucinsalzes die beiden aktiven Benzoyl- sowie die entsprechenden aktiven Aminosäuren. *r-Benzoylphenyl-*, durch Reduktion der Benzoylaminozimtsäure mit Na-Amalgam den Angaben von Erlenmeyer jun.[4]), Smp. 187 bis 188°. *yl-d-phenylalanin*, $C_{16}H_{15}NO_3$, schöne, farblose Nadeln, Smp. 145 6° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -17{,}1°$. *d-Phenylalanin*, $C_9H_{11}NO_2$, schöne hen aus W., Smp. 283 bis 284° (korr.), $[\alpha]_D^{16} = +35{,}08°$. *Phenyl-nat-d-phenylalanin*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, schöne farblose Nadeln, ll. in sd. t unl. in W., Ä., Ligroin, Smp. 180 bis 181° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +61{,}27°$. *minobuttersäure*, durch Bromierung von Gärungsbuttersäure und deln der gebromten Säure mit wäss. NH_3, schm. im geschlossenen rrohr gegen 307° (korr.). *r-Benzoyl-α-aminobuttersäure*, $C_{11}H_{13}NO_3$, A., Chlf. und sd. Bzl., schwer l. in Ä., fast unl. in Ligroin, Smp. s 146° (korr.). *r-α-Benzolsulfaminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}NSO_4$, aus

Ber. 33, 2383—2393. — [2]) Ber. 32, 3646; JB. f. 1899, S. 1802. — chr. physiol. Chem. 9, 85. — [4]) Ann. Chem. 275, 18; JB. f. 1893,
.

der Aminosäure mit Benzolsulfochlorid in Ggw. von Alkal
bis 149° (korr.). *d-Benzoyl-α-aminobuttersäure*, $C_{11}H_{13}N$
r-Säure mittels des Morphinsalzes, Smp. 120 bis 121° (
= + 30,7°. *d-α-Aminobuttersäure*, $C_4H_9NO_2$, sehr feine, fa
chen, schm. im geschlossenen Kapillarrohr unter Zers. gegen
$[\alpha]_D^{20}$ = + 8,0°. *HCl-Salz*, $C_4H_9NO_2.HCl$, feine, farblose
in W., $[\alpha]_D^{20}$ = + 14,51°. *l-Benzoyl-α-aminobuttersäure*,
Brucinsalzes, zeigt die gleiche Kristallform, Löslichkeit u
die d-Säure, $[\alpha]_D^{20}$ = — 31,8°. *l-α-Aminobuttersäure*, $[\alpha]_D^{20}$
HCl-Salz, $[\alpha]_D^{20}$ = — 14,34°.

C. Liebermann und C. N. Riiber. Über die Siede-
mationspunkte einiger Allosäuren [1]). — Vff. suchten festz
leicht stereomer sich umlagernde und zers. *Allosäuren*, wie
der Allozimtsäurereihe sind, sich im absoluten Vakuum d
schen Dest.-App. [2]) noch unverändert destillieren bzw. subl
ihre Sdpp. bzw. Sublimationspunkte sich ermitteln ließen. I
säure und *Allozimtsäure*, *Cinnamylidenessigsäure* und *Alloc*
essigsäure, *Furfuracrylsäure* und *Allofurfuracrylsäure* ange
suche ergaben, daß die Allosäuren, wie sie niedriger schm.,
luten Vakuum auch niedriger sd. bzw. sublimieren als die
gleichnamige Säure. Halten die Allosäuren unter diesen
auch die Sublimation gut aus, so erweisen sie sich doch auc
etwas labiler als ihre Stereoisomeren. Eine von ihrem L
nicht absolut befreite Probe von der bei 138° schm. *Alloc*
essigsäure zerfiel bei der Sublimation zum Teil in CO_2
butadiën, $C_6H_5-CH=CH-CH=CH_2$, farbloses, stark lic
Öl, gibt mit Br das nicht ganz scharf bei 142° schm. *Ph*
tetrabromid, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CHBr-CH_2Br$.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Da
Zimtsäureester von substituierten m-Kresolen. [D. R.-P. N
— Im Verfahren des Hauptpatents [4]) wird m-Kresol durch so
ersetzt, in welchen ein Kernwasserstoff durch einen Alkyl- od
rest substituiert ist. Dargestellt wurden so *Zimtsäureester*
und des *p-Methoxy-m-kresols* ($CH_3:OH:OCH_3 = 1:3:$
haltenen neuen Prodd. sollen sich durch erhöhte bakterizi
auszeichnen.

E. Erlenmeyer jun. Über die Einwirkung von Benz
Zimtsäureester [5]). — Bei der Einw. von Na-Äthylat auf ein
Benzylcyanid und *Zimtsäureester* entstehen zum mindest
1. Durch Addition von 1 Mol. Benzylcyanid an 1 Mol. Zi
die *Verb.* $C_{19}H_{19}NO_2$ und 2. durch Addition von 1 Mol.
an 2 Moll. Zimtsäureester und darauffolgenden Austritt v
die *Verb.* $C_{28}H_{25}NO_3$. Die erstere Verb. entsteht allein,
ein Gemisch von Benzylcyanid und Zimtsäureester unter
mählich trockenes, fein gepulvertes Na-Äthylat einträgt. Se

---

[1]) Ber. 33, 2400—2402. — [2]) Ber. 28, 2588; 29, 2240;
S. 52 f.; f. 1896, S. 13. — [3]) Patentbl. 21, 216. — [4]) Daselbs
Referat S. 1159. — [5]) Ber. 33, 2006—2011.

das Na-Äthylat zu dem Gemisch auf einmal zu, so erhält
ı beider Verbb. und daneben noch ein zwischen 175 bis
l., das kein einheitlicher Körper zu sein scheint. *Verb.*
öne, farblose Nädelchen aus 90%igem A., ll. in A., Ä.,
, Smp. 99 bis 100°, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$
ıd durch alkoh. NaOH zu der *Verb.* $C_{17}H_{15}NO_2$ ver-
filzte Nädelchen aus Bzl., Smp. 162 bis 163°. Dieselbe
Cinnamylbenzylcyanid von Walther und Schickler[1])
ıd stellt möglicherweise nicht die dem Ester zugrunde
säure, sondern vielmehr das *Imid der Diphenylglutar-*
$C_{28}H_{25}NO_3$, schöne, farblose Nadeln aus absolutem A.,
Smp. 206 bis 207°, gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine
ng. *Wt.*

ey. Über die Kondensation der α-Bromallozimtsäure[2]).
en Nachweis, daß die von Leuckart[3]) bei der Einw.
₄ auf *α-Bromallozimtsäure* erhaltene Verb., welche er
s *Bromtruxon*, $(C_9H_5BrO)_x$, angesehen hat, in Wirklich-
ndem es ihm gelang, sie durch Reduktion mit Zn-Staub
sion in *Truxon* und *Dihydrotruxon* überzuführen, welches
tion mit CrO_3 oder HNO_3 und Eisessig wieder in *Truxon*
Die Molekularbestimmung ergab für das *Dihydro-*
l $(C_9N_8O)_2$, woraus Vf. schließt, daß auch das Truxon
e. Nun ist aber das Truxon in Truxen, dieses in Tri-
dieses in Phenyltribenzoësäure (Triphenyltrimesinsäure)
henylbenzol übergeführt, Verbb., deren Bildung sämt-
ol. Formel des Truxons zu sprechen scheint. Bei der
nung der Triphenyltrimesinsäure zeigte es sich nun,
cht ihre jetzige, sondern eine Formel von $^2/_3$ dieser
zukommt, welcher die Bezeichnung *Diphenyltetrendi-*
prechen würde. Hiernach glaubt Vf. annehmen zu
Truxen, Tribenzoylenbenzol und der sogenannten Tri-
re die dimol. Formel mit 18 C-Atomen zuzuschreiben
lbenzol dagegen tatsächlich die trimol. Formel C_6H_3
Analog dem Bromtruxon erhielt Vf. bei der Einw. von
α-Chlorallozimtsäure *Chlortruxon*. *Truxon*, $(C_9H_6O)_x$,
us Cumol, Smp. 289°. *Dihydrotruxon*, $(C_9H_6O)_2$, weiße
., Bzl., Eisessig, unl. in W., Ligroin, Smp. 127°. *Chlor-*
$O)_x$, weiße, kubische Kristalle, unl. in den üblichen
290° unter Zers. *Wt.*

n Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der m-Kresol-
stituierten Jodzimtsäuren. [D. R.-P. Nr. 105242][5]). —
erfahren des Patents Nr. 99567[6]) die verwendete Zimt-
Kern substituierte *Jodzimtsäuren*, so erhält man im
ierte Cinnamyl-m-Kresole, welche außer den schon dem
l zukommenden, für die Behandlung der Tuberkulose
haften eine erhöhte antiseptische Wirkung ausüben.

[2] 55, 347; JB. f. 1897, S. 2151 ff. — [2]) Ber. 33, 3081—3086.
JB. f. 1882, S. 940. — [4]) Ber. 32, 2475; JB. f. 1899, S. 1760.
75. — [6]) Daselbst 19, 812; vgl. JB. f. 1898, S. 1511.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma, *Verfahren zur der Zimtsäureester von halogensubstituierten m-Kresolen* Nr. 106506][1]), wird im Verfahren des Patents Nr. 99567 [2]) d durch seine Halogensubstitutionsprodd. ersetzt. *Cinnamyltri* schm. bei 135 bis 136°, *Cinnamyl-p-chlor-m-kresol* bei 93 b erhaltenen Prodd. zeichnen sich durch eine erhöhte antisep kung aus.

E. Erlenmeyer jun. Zur Kenntnis der α-Amidosäur fand, daß bei der Einw. von NH_3, Anilin und Piperidin auf d der Benzoylamidozimtsäure das *Amid*, *Anilid* und *Piperidid* erhalten werden, welche alle drei beim Kochen mit Essigsä in das Anhydrid zurückverwandelt werden. Aus dem Anili daneben noch zwei Körper, deren Natur noch nicht aufgeklä eine fällt aus wäss. Lsg. in sehr feinen gelben Nädelchen a beim Erhitzen mit alkoh. NaOH eine fuchsinrote Lsg., der farblos und verschieden von dem Acetanilid. *Amid der Be zimtsäure*, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, lange, farblose Nadeln aus verd. W. und Chlf., schwer l. in Bzl., sehr wl. in Ä., Smp. 168°, NaOH in einen zu der Klasse der Glyoxaline gehörenden *Körper* übergeführt, prachtvolle, gelb gefärbte, bei 270° sich zers. A., unl. in W. und Ä., sehr wl. in Chlf. und Bzl. *Anilid d amidozimtsäure*, $C_{22}H_{18}N_2O_2$, farblose Nadeln, sehr schwer Chlf. und Bzl., fast unl. in W., Ä., Smp. 238°. *Piperidid d amidozimtsäure*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, schöne, derbe, farblose Kristä Chlf., schwer l. in Bzl., kaum l. in W., Ä., Smp. 178°. Auf G Rkk. sieht Vf. die inneren Anhydride der Säuren mit der G =C(–NH–CO–R, –COOH) nicht mehr als Einfachlactimi (–CO, –N–CO–R) an, sondern gibt ihnen die Anhydridfor (–CO–O, –N=CR).

F. J. Moore. Abspaltung einer Sulfogruppe durch r Agenzien. [Vorläufige Mitteilung][4]). — Vf. wies darauf hin der Reduktion der *p-Sulfozimtsäure* mit Na-Amalgam oder mit amalgamiertem Al die *Hydrozimtsäure* an Stelle der p-Sulfohydrozimtsäure erhalten habe. Die Rk. verläuft nach Gleichungen: 1. $NaSO_3-C_6H_4-CH=CH-COONa + H_2$ = $+ C_6H_5-CH=CH-COONa$ und 2. $C_6H_5-CH=CH-COONa +$ $-CH_2-CH_2-COONa$. Die Herausspaltung der Sulfogrupp Benzolkern geht also der Hydrierung der Seitenkette voran.

Siegfried Ruhemann und H. E. Stapleton. Die Bild cyklischer Verbindungen [5]). — Im Verfolg der Untersuch S. Ruhemann und A. V. Cunnington [6]) über die Einw. Basen auf die Äthylester der Säuren der Acetylenreihe fand bei der Einw. von Basen auf *Phenylpropiolsäure-Äthylester* het Verbb. entstehen. Sie erhielten bei der Einw. von Benzami Phenylpropiolsäure-Äthylester bei Wasserbadtemperatur nebe

[1]) Patentbl. 21, 130. — [2]) Daselbst 19, 812; vgl. JB. f. 189 [3]) Ber. 33, 2036—2041. — [4]) Daselbst, S. 2014—2015. — [5]) Chem 239—251. — [6]) Daselbst 75, 954—963; JB. f. 1899, S. 1761.

nzalphenylglyoxalidon noch eine als das *Diphenylpyrimidon* Verb. Die Bildung derselben wird durch die Annahme er-ch zuerst das Benzamidid der Phenylpropiolsäure bildet, dann weiter zu der cyklischen Verb. kondensiert. Die von und Cunnington (l. c.) als einfaches Ureïd beschriebene, . von Harnstoff auf Phenylpropiolsäureester erhaltene Verb. en Vffn. als *Benzalhydantoin* erkannt und mit Thioharnstoff n dementsprechend *Benzalthiohydantoin* und *Benzalimido-*halten, deren Konstitution durch ihre Umwandlung beim KOH in α-Oxyzimtsäure aufgeklärt wurde. Die von Ruhe-Cunnington (l. c.) bei der Einw. von Hydroxylamin auf lsäureester gewonnene und als Phenylpropiolhydroxamsäure erb. wurde als *5-Phenyl-3-isoxazolon* identifiziert. Bei der -Phenylendiamin endlich auf den Acetylendicarbonsäure-hielten Vff. den *Chinoxalidonessigester* und bei der Einw. den Propylentetracarbonsäure-Äthylester den *2,6-Dihydr-arbonsäureester*. *Diphenylpyrimidon*, $C_{16}H_{12}N_2O$, gelb-Smp. 284°, gibt mit Br die Verb. $C_{16}H_{11}N_2BrO$, farblose . 297 bis 298°. *Benzalthiohydantoin*, $C_6H_5-CH=C(-CO$ -CS), gelbliches Pulver, zers. sich bei 280°. *Benzalimido-* $H_5-CH-C(-CO-NH, -NH-C=NH)$, gelbliche, mikroskopi-Smp. 295°. *Chinoxalidonessigsäure-Äthylester*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, Smp. 210°, spaltet sich beim Kochen mit KOH in CO_2 und ylchinoxalin. *2, 6-Dihydroxypyridin-3, 4-dicarbonsäure-* $_1H_{13}NO_6$, farblose Prismen, Smp. 161 bis 162°, spaltet sich olyse in CO_2 und Citrazinsäure. *Wt.*

pricht. Über die p-Methyl-o-benzylbenzoësäure [1]). — Vf. Gresly [2]) zuerst dargestellte *Methylbenzylbenzoësäure* einer ersuchung unterzogen. *p-Methyl-o-benzylbenzoësäure*, CH_2 $-C_6H_4COOH$), bildet sich durch 8stündiges Erhitzen von benzoësäure mit NH_3 im Überschuß und Zn-Staub, große, gut ausgebildete, wahrscheinlich trikline Kristalle, ll. in A., n CCl_4, sehr schwer l. in W., Smp. 133°. *Na-Salz*, $C_{15}H_{13}O_2$ sbestartig verfilzte, lange Nadeln aus Ä., ll. in A. und W., *Ag-Salz*, feine mikroskopische Nadeln aus sd. W. *Methyl-*glänzende, meist dreieckige Blättchen, Smp. 126°. *Chlorid*, es Öl, läßt sich nicht in Ggw. von $AlCl_3$ mit Kohlenwasser-nieren. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die Methyl-säure entweder Tolylphtalid oder Toluylbenzoësäure oder dicarbonsäure. *β-Methylanthranol*, $C_6H_4[-C(OH)-, -CH-]$ ittels konz. H_2SO_4, solide Tafeln aus verd. A., sll. in Bzl., n Ä. und CCl_4, Smp. 100°, wird durch CrO_3 zu β-Methyl- vom Smp. 175° oxydiert. Beim Kochen mit alkoh. NaOH β-Methylanthranol. Aus den Zers.-Prodd. wurde ein bei schm. Körper, kleine, etwas gelblich oder rötlich gefärbte Verb. $C_{30}H_{22}O_2$, vollkommen weiße, flache, rechtwinklige,

hem. **314**, 237—251. — [2]) Daselbst **234**, 235; JB. f. 1886, S. 1526.

bei 207° schm. Prismen aus verd. A., und ein *Körper* $C_{30}H_{16}O$ gelb gefärbte, kleine, bei 310° noch nicht schm. Kristallsch Nitrobenzol, abgeschieden. Bei der Nitrierung der Methylben säure mit konz. HNO_3 unter Eiskühlung erhält man Nitrot und daneben Trinitromethylbenzylbenzoësäure. *Nitrotolylpht* $[-CH(-C_6H_3[NO_2]CH_3, -O), -CO]$, weiße Kristalle, Smp. 1 *nitromethylbenzylbenzoësäure*, $C_{15}H_{11}(NO_2)_3O_2$, kleine, weiße gebildete Kristalle, ll. in Aceton, schwer l. in verd. A., kau Bzl., Smp. 213°. *Ba-Salz*, $[C_{15}H_{10}(NO_2)_3O_2]_2Ba$, flache, wei aus sd. W. *Trinitrotoluylphtalid*, durch Nitrierung der Met benzoësäure mit konz. HNO_3 und H_2SO_4 unter Eiskühlung, *Trinitrotoluylbenzoësäure*, $C_{15}H_9(NO_2)_3O_3$, aus Toluylbenzo HNO_3 und H_2SO_4, kleine Prismen, ziemlich ll. in verd. A., *Ba-Salz*, $[C_{15}H_8(NO_2)_3O_3]_2Ba . 3 H_2O$, kleine Prismen. *Am benzylbenzoësäure*, $CH_2[-C_6H_3(NH_2)CH_3, -C_6H_4COOH]$, durch von Nitrotolylphtalid bzw. Nitrotoluylbenzoësäure mit NH_3 und feine, weiße Nadeln aus verd. A., l. in Ä., Smp. 155°. *Ba-S* weiße, kristallwasserfreie Nadeln. *Ag-Salz*, weißer Niedersch *Salz*, schwach rosa gefärbte, glänzende, über 215° sich zers. verd. HCl. *HNO_3-Salz*, feine, weiße Nadeln, Smp. 214°.

Marussia Bakunin. Über die Bildung der Indone in zu den Stereoisomerieverhältnissen und über eine neue Da methode der Indone, Anhydride und Äther[1]). — Da die be wandlung von Verbb. mit offener Kette in ringförmige Verbb. des Indens als wasserentziehendes Mittel zwischen der Pheno Carboxylgruppe dienende H_2SO_4 in vielen Fällen versagt, zu diesem Zwecke mit gutem Erfolge P_2O_5 in Ggw. eines Lösungsmittels an. Vf. erhielt bei der Einw. von P_2O_5 auf *nitrozimtsäure* vom Smp. 107° in Ggw. von Chlf. neben dem $(C_{15}H_{10}NO_3)_2O$, gelbliche Kristalle, Smp. 182°, das *Phenyl* $C_{15}H_9NO_3$, rote Kristallnadeln, Smp. 215 bis 217°. Mit Hy gibt das Indon 2 Verbb., einen ziegelroten Körper vom Smp. 2 und eine cadmiumgelbe Verb. vom Smp. 238°, mit Phenylhyd bei 180 bis 185° schm. Körper. Die Entwässerung der *Phen zimtsäure* vom Smp. 195° verlief in gleicher Weise wie bei d nur bot die Trennung der Rk.-Prodd. Schwierigkeiten. Das ziegelrote Schüppchen vom Smp. 194 bis 205° darstellende mit Hydroxylamin eine bei 235 bis 240° schm. Nädelchen d Verb., mit Phenylhydrazin einen ziegelroten Körper vom Die *Phenyl-o-nitrozimtsäure* vom Smp. 147° lieferte mit P_2 von Chlf. einen bei 139° schm. roten Körper. Die isomere *nitrozimtsäure* vom Smp. 195° gab das *Anhydrid*, strohgelbes, sches Pulver, Smp. 116°, und das schon aus der bei 147° s erhaltene rote *Indon* vom Smp. 139°. Dasselbe bildet mit N das *Oxim*, gelbe, seideglänzende Nädelchen, Smp. 230°, m hydrazin 2 Verbb., zinnoberrote Nadeln, Smp. 145 bis 150°, heller rot gefärbte Nädelchen, Smp. 147 bis 155°. Von der

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 340—364.

ozimtsäure vom Smp. 214° wurde das *Anhydrid*, stark gelbe Kristalle,). 162°, das *Indon*, Nadeln, Smp. 210°, und daneben noch ein fast 3er, bei etwa 240° schm. Körper gewonnen. Auch die *Phenyl-m-ozimtsäure* vom Smp. 181° ließ sich mit P_2O_5 in Ggw. von Chlf. in *Anhydrid*, strohgelbe Nädelchen, Smp. 151°, das *Indon* und eine 3e, gegen 240° schm. Verb. überführen. Während die *Phenylzimt-re* vom Smp. 170° das *Anhydrid*, Smp. 186 bis 187°, gab, lieferte die prechende *Allozimtsäure* vom Smp. 138° ein rotes, gegen 100° schm. on und eine niedriger schm. Verb., und die *Oxyphenylzimtsäure* das *ydrid*, Smp. 110 bis 111°. Ebenso lieferte die Zimtsäure das An-rid, während die Allozimtsäure ein Indon zu bilden scheint. Durch v. von Phenol und P_2O_5 stellte Vf. im weiteren die *Phenoläther* der *nyl-o-nitrozimtsäure*, Smp. 115°, der *Phenyl-m-nitrozimtsäure*, Smp. °, der bei 107° schm. *Phenyl-p-nitrozimtsäure*, Smp. 110, und der bei ° schm. isomeren *Phenyl-p-nitrozimtsäure*, Smp. 175 bis 176°, dar. l ebenso ließen sich auch mittels Phenols und P_2O_5 die *Phenoläther Zimtsäure*, *Benzoësäure*, *Salicylsäure*, *Monochloressigsäure*, aus der nsteinsäure der *Diphenylbernsteinsäureester* gewinnen. Versuche, auch ere Ester, so Äthyl- und Methylester, vermittelst P_2O_5 zu erhalten, ben erfolglos. In das Anhydrid ließen sich vermittelst P_2O_5 noch rführen: *Maleïnsäure*, *Bernsteinsäure*, *Itaconsäure*, *Citraconsäure*, *Phtal-re* und *Camphersäure*, dagegen blieben *Fumarsäure* und *Salicylsäure* erändert, und *Oxalsäure* lieferte mit P_2O_5 ein Additionsprod. Schließ-wies Vf. noch darauf hin, daß die Darst. von $POCl_3$ durch Einw. P_2O_5 auf PCl_5 leicht und glatt gelingt. *Wt.*

C. Graebe. Über die Konstitution der Chrysensäure [1]). — Vf. fand, man bei der Darst. der *Chrysensäure* nach Bamberger und Burg-f durch Schmelzen von Chrysochinon mit KOH eine bedeutend bessere beute erhält, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel, am besten $)_2$, hinzufügt. Weiter fand er, daß beim Schmelzen sowohl von ysochinon als auch von Chrysoketon mit KOH oder NaOH zugleich beiden *Säuren* $(C_{10}H_7)C_6H_4COOH$ und $(C_6H_5)C_{10}H_6COOH$ ent-en, wovon die eine bei 190° (korr.) schm., während die zweite schon 114° schm. und leichter l. ist. Bei der Esterifizierung der beiden Säuren b es sich, daß die hoch schm. Säure mit Methylalkohol und HCl n bei gewöhnlicher Temperatur den Methylester gibt, während die rig schm. Säure unverändert bleibt. Demnach ist die bei 190° schm. re $(C_{10}H_7)C_6H_4COOH$ die *Chrysensäure* und also *2-Phenylnaphtalin-arbonsäure*, während die bei 114° schm. Säure, welche Vf. als *hrysensäure* bezeichnet, der *2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure* ent-cht. *Wt.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Josef Messinger. Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fre-ius und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden quantitativen Bestimmung der Salicylsäure [2]). — Gegenüber der

[1]) Ber. 33, 680—681. — [2]) J. pr. Chem. [2] 61, 237—248.

von W. Fresenius und L. Grünhut[1]) ausgesprochenen A
die vom Vf. und G. Vortmann" [2]) veröffentlichte jodometrisc
zur quantitativen Bestimmung von *Salicylsäure* keine bef
Resultate liefere, wies Vf. auf Grund neuerer Untersuchu
daß die jodometrische Methode mit Erfolg zur quantitativen I
der *Salicylsäure*, sowie auch von *Phenol*, *Thymol* und *β-1*
wendbar ist. Bei der *Salicylsäure* verläuft die Rk. genau
Gleichung: $C_6H_4(-OH, -COONa) + 3NaOH + 6J = C_6$
$-COONa) + 3NaJ + 3H_2O$. Auf 1 Mol. Phenol treten ebe
J, auf 1 Mol. Thymol 4 At. J und auf 1 Mol. β-Naphtol 3 At. J

O. Langkopf. Über den Nachweis von Salicylsäure
wart von Citronensäure [3]). — Vf. hat im Citronensaft mit
Salicylsäure prüfen wollen, da genannte Säure häufig den
Konservierungsmittel zugesetzt wird, erhielt aber hierbei
und keine Violettfärbung. Citronensäure verhindert demnach
weis der Salicylsäure. Letztere läßt sich aber leicht festst
man den Saft mit einem Gemisch gleicher Voll. Ä. und P.Ä.
und in dem verd. Rückstande der Ausschüttelung auf Salicyl
Citrate sowie Weinsäure nebst ihren Salzen zeigen bei obige
ähnliches Verhalten wie Citronensäure. In einer zweiten
Mitteilung [4]) über obigen Gegenstand weist Vf. eine Entge
seiten Conradys [5]) zurück, wonach obiges Ausschütteln m
nötig sein soll und ein geringer Zusatz von HNO_3 oder H_2
Zusatz von $FeCl_3$ den Salicylsäurenachweis ermögliche. C
klärt das Ausbleiben der Rk. durch eine Reduktion des
durch die organischen Säuren. Diese von genanntem Autor
Angaben werden vom Vf. auf experimentellem Wege widerl

A. Klett. Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart vo
säure [6]). — Vf. teilt mit, daß die von Jorissen empfohle
Nachweise von Salicylsäure im Bier sich auch bei der P
Citronensaft verwerten läßt. Zu diesem Zwecke gibt man
prüfenden Lsg. einige Tropfen NOOK-Lsg., etwas Essig
$CuSO_4$, erhitzt zum Sieden und erhält dann bei Ggw. von
eine blutrote Färbung.

J. E. Gerock. Zum Nachweise von Salicylsäure in
von Citronensäure [7]). — Indem Vf. auf die Mitteilungen
kopf und Conrady [8]) Bezug nimmt, teilt er mit, daß die be
Salicylsäure durch $FeCl_3$ hervorgerufene Färbung von Ferri
herrührt und daß das Ausbleiben der Rk. in Ggw. von Ci
oder Weinsäure sich dadurch erklärt, daß das Fe mit die
bereits fester gebunden ist, so daß die Salicylsäurerk. nich
kommen kann. Eine Reduktion des Ferri- zu Ferrosalz, wi
rady annimmt, sei ausgeschlossen.

C. J. Lintner. Über Mercurisalicylsäure und die
Reaktion [9]). — *Mercurisalicylsäure*, $C_7H_4HgO_3$, erhält man

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 292; JB. f. 1899, S. 1780. —
2753; JB. f. 1890, S. 2495. — [3]) Pharm. Centr.-H. 41, 335—33
selbst, S. 411—412 und 464—465. — [5]) Apoth.-Zeitg. 15, 412. —
Centr.-H. 41, 452. — [7]) Daselbst, S. 453—454. — [8]) Vgl. vorstehen
— [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 707—711.

n von Mercurisalicylat und darauffolgendes Auskochen
uch direkt beim Kochen desselben mit W. Die Rk. er-
ler Gleichung: $(C_7H_5O_3)_2Hg = C_7H_4HgO_3 + C_7H_6O_3$.
n eine sehr kleine Menge von *Mercurisalicylsäure* mit W.,
rd. H_2SO_4, HNO_3 oder HCl hinzu bis zur Klärung der
nt auf Zusatz von $NaNO_2$-Lsg. eine mehr oder weniger
färbung, welche auf Zusatz von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. in die
er Millonschen Rk. umschlägt. Hiernach ist der Vor-
hitzen von *Salicylsäure* mit dem *Millonschen Reagens*
urch das Kochen mit $Hg(NO_3)_2$-Lsg. wird zunächst *Mer-*
e gebildet, welche mit HNO_2 eine Nitrosoverb. liefert, die
$Hg(NO_3)_2$ mit roter Farbe l. ist. Die Zwischen- und End-
sind Mercuriverbb. mit Quecksilber-Kohlenstoffbindungen.
lonsche Reagens durch Lösen von Hg in HNO_3 zu be-
lt es sich, Lsgg. von $Hg(NO_3)_2$ und von $NaNO_2$ getrennt
n und dieselben für den jeweiligen Gebrauch unter Zusatz
d. H_2SO_4 oder HNO_3 zu mischen, oder sie besser noch
anzuwenden. Zur Prüfung der *Salicylsäure* verfährt man
gsten folgendermaßen: Man kocht die zu prüfende Lsg.
nit einigen Tropfen der 10%igen $Hg(NO_3)_2$-Lsg., fügt
en verd. H_2SO_4 hinzu, eventuell unter nochmaligem Auf-
nun tropfenweise, unter Vermeidung eines Überschusses,
Die Intensität der Färbung nimmt beim Abkühlen meist
uf sie auch beim tagelangen Stehen der Fl. unverändert
usführung der Millonschen Rk. auf Eiweißkörper kann
ben Weise verfahren wie bei der Prüfung auf Salicyl-
isalicylsäure, $C_7H_4HgO_3$, weißer, ungemein feinpulveriger
unl. in W., A., Ä.; fast unl. in verd. Säuren, ll. in NaOH
sigem NH_4SH, unter Zers. mit blutroter Farbe l. in HNO_3,
t in wäss. Suspension mit H_2S ein weißes Sulfid, welches
igiger Berührung mit H_2S schwarzes HgS abscheidet. *Wt.*
esellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Ver-
rstellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren.
)8549][1]). — Chloracetamid tritt nicht nur mit den Salzen
bzw. Alpholen (Patent Nr. 108342[2]), sondern auch mit
matischer Carbonsäuren in Rk.; so entsteht aus Kalium-
Chloracetamid *Salicylsäureacetamidester* schon bei Tem-
er 100°. $C_6H_4{<}^{COOK}_{OH} + Cl.CH_2.CO.NH_2 = KCl$
:OO.CH_2.CO.NH_2. Die Prodd. sollen in der Medizin
nden. *Oett.*
:ohn in Görlitz. Verfahren zur Darstellung von Salolen.
111656][3]). — Erhitzt man Salol mit höheren Phenolen,
iedrigere Phenol aus dem Mol. verdrängt und man erhält
Die mit Naphtolen oder anderen höheren Phenolen er-
l. kristallisieren meist schon, wenn das freie Phenol durch
Vaschen mit W. oder Wasserdampf entfernt ist. Sämt-
erden durch heiße Alkalilauge in Salicylsäure und das

l. 21, 482. — [2]) Daselbst, S. 387. — [3]) Daselbst, S. 894.

betreffende Phenol zerlegt. Folgende, bisher nicht bekan wurden hergestellt: *Salicyleugenol*, Smp. 73°; *Disalicylhydroch* 150 bis 151°; *Monosalicylhydrochinon*, Smp. 96 bis 98°; *Salicy* dickflüssiges Öl; *Salicylsalicylamid*, Smp. 202°; *Di-p-kresotins cinester*, Smp. 106 bis 107°; *Di-p-kresotinsäurehydrochinone* 197 bis 198°; *p-Kresotinsäure-β-naphtolester*, Smp. 103 bis 1

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberf fahren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromati carbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester. [D. R.-P. Nr. — Durch Einw. von Formaldehyd oder solchen abspaltende (Paraformaldehyd, Methylal usw.) auf *aromatische Oxycarbonsä* Ester und Äther bei Ggw. von konz. Halogenwasserstoffsäu man Derivate, welche eine durch Halogen substituierte Me enthalten. Die Prodd. sind durch die leichte Beweglichkeit de atomes ausgezeichnet. Das Einwirkungsprod. von *Salicylsäu* methylalkohol und Salzsäure, hat z. B. folgende Zus.: $C_6H_3 \lessgtr$ CO / OH / CH

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberf fahren zur Darstellung von Oxymethyl- und Alkoxymeth aromatischer Oxycarbonsäuren. [D. R.-P. Nr. 113512][2]). — Da atom der Halogenderivate aromatischer Oxycarbonsäuren de Nr. 113723 [3]) wird durch Hydroxylgruppen unter Austritt vo wasserstoffsäure und Bildung von Oxymethylverbb. ersetzt. methylenverbb. werden mit OH enthaltenden Körpern, wie W erwärmt oder längere Zeit in Berührung gelassen. Die nach Verfahren erhältlichen Körper sollen für therapeutische Zwec Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen Verwenduug fin

N. Tarugi. Über die Dichloroxybenzoësäuren [4]). — Vf. bei der Einw. von Cl auf *Salicylsäure* (1 Mol.) in Ggw. von 3 kein Monochlorderivat, sondern nur *Dichlorsalicylsäure*, C_6 COOH, (COOH:OH:Cl:Cl = 1:2:3:5), vom Smp. 214° ents selbe liefert beim Erhitzen mit Ätzkalk ein *Dichlorphenol*, C_6 (OH:Cl:Cl = 1:2:4), vom Smp. 43° und dieses beim Beh HNO_3 ein *Dichlornitrophenol*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)(OH)$, (OH:C = 1:2:4:6), vom Smp. 121°, welches mit dem bei der C von o-Nitrophenol gewonnenen Prod. identisch ist. Verw bei der Chlorierung mehr als 3 Moll. KOH, so entsteht dire chlorphenol vom Smp. 43°, welches durch Behandeln mit CO in die Dichlorsalicylsäure zurückverwandelt wird. In gleic entsteht bei der Einw. von Cl auf die p-Oxybenzoësäure (Ggw. von 3 Moll. KOH die *Dichlor-p-oxybenzoësäure*, (COO :Cl = 1:3:4:5), vom Smp. 256°. Dieselbe liefert das *Dic* (OH:Cl:Cl = 1:2:6), vom Smp. 65° und Sdp. 220° und *Dichlornitrophenol*, (OH:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:6:4), vom S welches auch bei der Chlorierung des p-Nitrophenols entste bei der Chlorierung die Menge des KOH erhöht, so vermi

[1]) Patentbl. 21, 1349. — [2]) Daselbst, S. 1421. — [3]) Daselb vgl. auch vorstehendes Referat. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, II, 48

die Bildung der Dichlor-p-oxybenzoësäure und vermehrt sich
ng des Dichlorphenols, welches beim Behandeln mit CO_2 bei
falls wieder die Dichlor-p-oxybenzoësäure liefert. *Wt.*

irsch. Nitrosulfosalicylsäure [1]). — Vf. fand, daß bei der
konz. H_2SO_4 auf Salicylsäure nur eine *Sulfosalicylsäure* ent-
-*Salz*, derbe, 2 Moll. Kristallwasser enthaltende Nadeln oder
l. in W., fast unl. in A. Die Nitrierung der Salicylsäure ge-
n besten, indem man dieselbe (100 g) in der Kälte in konz.
00 g) einträgt, auf 0° abkühlt und ein Gemisch von HNO_3
d H_2SO_4 (270 g) in Portionen von 5 ccm hinzugibt, wobei die
ır 10° nicht überschreiten darf. Die beiden entstandenen
en trennt man durch fraktionierte Kristallisation aus W.
rosalicylsäure, derbe, wohlausgebildete, flächenreiche, glänzende
Smp. 230°. *Äthylester*, schöne, lange Nadeln, Smp. 93°.
icylsäure, feine Nadeln, Smp. 144°. *Äthylester*, Smp. 118°.
Essigsäure, Smp. etwa 118 bis 120°. Durch Sulfieren von
ylsäure, wie Mandt [2]) angegeben, Nitrosulfosalicylsäure zu
gelang Vf. nicht. Auch die Angabe von Mendius [3]), daß Sulfo-
re durch HNO_3 nicht angegriffen wird, fand Vf. nicht be-
Er erhielt die *Nitrosulfosalicylsäure* durch Sulfieren von Sali-
nit H_2SO_4 und daran anschließende Nitrierung mit einem Ge-
n HNO_3 und H_2SO_4. *Neutrales Ba-Salz*, $C_6H_2(OH)(NO_2)$
$-SO_3-$)Ba, schöne, wohlausgebildete, gelbrote Nadeln, fast unl.
, schwer l. in sd. W. *Wt.*

ar Zahn. Zur Kenntnis der o-Amidosalicylsäure [4]). — Vf.
Amidosalicylsäure und Abkömmlinge derselben dar. *o-Amido-*
re, $C_6H_3(-NH_2, -OH, -COOH)$, durch Reduktion von o-Nitro-
re mit Sn-Salz und konz. H_2SO_4, fast unl. in A., Smp. 235°
s., red. $AgNO_3$ und Fehlingsche Lsg. *HCl-Salz*, pracht-
ciße Kristalle, Smp. 250°. *o-Diazosalicylsäure*, $C_7H_4N_2O_3$,
aNO_2 und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhalten,
änzende, gelbe Nadeln aus Aceton, zers. sich bei 155°. *o-Sali-*
zoresorcin, aus der Diazosäure mit Resorcin, tief dunkelrote
l. in fast allen Lösungsmitteln, schm. noch nicht bei 300°.
, $C_{13}H_9N_2O_5(NH_4)$, dunkelroter Körper, schwer l. in A. und W.,
und Aceton. *Hydrazonsalicylbrenztraubensäure*, dargestellt
duktion der Diazosäure mit $SnCl_2$ und HCl zu o-Hydrazin-
re und Einw. von Brenztraubensäure auf dieselbe, schwach gelb
Kristallmehl, unl. in W., Smp. 205°. *Formyl-o-amidosalicylsäure*,
OOH, $-OH$, $-NH-HCO$), mittels Ameisensäure, graue Nadeln,
in A., zers. sich bei 215°. *Säure* $C_6H_3(-COOH, -OH, -N$
OH), durch Eintragen von trockener o-Amidosalicylsäure in
sige geschmolzene Monochloressigsäure, schöne, weiße Kristall-
Smp. 220°; gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Violettfärbung. *Säure*
OOH, $-O-CO$, $-NH-CH_2$), durch Eintragen von o-Amidosalicyl-

er. **33**, 3238—3241. — [2]) Ber. **10**, 1701; vgl. JB. f. 1877, S. 856. —
hem. **103**, 45; vgl. JB. f. 1857, S. 319. — [4]) J. pr. Chem. [2] **61**,

säure in sd. Monochloressigsäure, ist das innere Anhydrid de Säure, weiße Kristallnädelchen, Smp. 174 bis 175°, gibt mit F Färbung. *Äthenyl-o-amidosalicylsäure*, $C_6H_3(-COOH, -O, -$ mittels Essigsäureanhydrids, weißer Körper, Smp. 245°, gibt keine Färbung. *Harnstoffdisalicylsäure*, $CON_2H_2[C_6H_3(-OH, -$ mittels $COCl_2$, mikroskopische Kriställchen, unl. in Ä., Bzl.; s A., Smp. über 300°, gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. *o-Carboxä salicylsäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -NH-COOC_2H_5)$, mittels Ch säure-Äthylester, weiße Täfelchen, unl. in W., ll. in Ä., abs schwer l. in Bzl., Ligroin, Smp. 155°, geht beim Kochen mit die *Verb.* $C_6H_3(-COOH, -O, -NHCO)$ über, weiße Kriställch l. in W., Bzl., sll. in absolutem A.; Smp. oberhalb 300°. *Be o-amidosalicylsäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -NH-SO_2C_6H_5)$, mitt sulfonchlorids, farblose, kleine Säulen, unl. in W., schwer l. i ll. in A., Smp. 194°. *o-Uramidosalicylsäure*, $C_6H_3(-CO$ $-NHCONH_2)$, mittels Kaliumcyanats, weiße Masse, schwer l. in Ä., Bzl., P.Ä., zers. sich bei 215°, gibt mit $FeCl_3$ eine vi bung. *Allylthioharnstoffsalicylsäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH,$ $-NHC_3H_5)$, mittels Allylsenföls in Pyridinlsg.; wasserhelle, d chen, unl. in W., ll. in absolutem A.; sll. in Ä., Smp. 156°. *harnstoffsalicylsäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -NHCS-NHC_6H$ Phenylsenföls, derbe, weiße Kristallbüschel aus Bzl., sll. in solutem A., l. in sd. Bzl., unl. in W., zers. sich bei 263°. *B o-amidosalicylsäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -N{=}CHC_6H_5)$, mit aldehyds, gelbes Kristallmehl, schwer l. in A., sehr schwer l. unl. in W., schm. noch nicht bei 300°. *o-Oxybenzyliden-o-am säure*, $C_6H_3[-COOH, -OH, -N{=}CHC_6H_4(OH)]$, mittels Salicy gelber Körper, l. in sd. W. und A. unter Zers., fast unl. in Ligroin, Smp. 207°.

Georg Cohn. Zur Kenntnis des Salols [1]). — Vf. fand der Einw. von Chloressigsäure auf *Salol* ein Gemisch von S und *Phenoxylessigsäure* entsteht. Bei der Einw. von eiska H_2SO_4 auf Salol erhält man *Salicylsäure* und *Phenolsulfosäu* die H_2SO_4 aber in der Wärme ein, so erhält man ein Ge *Sulfosalicylsäure* und *Phenolsulfosäure*. Die Sulfosalicylsäur siert sich leicht mit Phenolen. Beim Erhitzen von *Salol* mit oder sekundären Basen wird das Phenol durch das Amin aus verdrängt unter Bildung von *Salicylaniliden*. Ebenso entsteht *Salicylphenylhydrazin*. Erhitzt man das Salol mit höheren so erfolgt eine Umsetzung in der Weise, daß das höhere Carbolsäure verdrängt. Bei der Einw. von Formaldehyd wurden bis jetzt nur amorphe Körper erhalten. *Sulfosal* Nädelchen aus A., unl. in W., Smp. 172 bis 173°. *Sulfosali* weißes Pulver aus Pyridin, unl. in A. *Sulfosalicylguajacol* schwer l. in A., Smp. 112 bis 113°. *Salicylphenetidin*, Smp. 1 *cylanisidid*, lange, feine, kugelförmig gruppierte Nadeln, Sm

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 544—553.

Jahresbericht

er die Fortschritte der

CHEMIE

·wandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

irkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Sechstes Heft

(Ausgegeben April 1907)

Braunschweig

und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1907

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses

Bie.	bezeichnet	Prof. Dr. *J. Biehringer* in Braunschweig.
Bsch.	"	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Dz.	"	Privatdozent Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Fa.	"	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Fro.	"	Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg im Brei
Lw.	"	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Oett.	"	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
P. R.	"	Dr. *P. Rona* in Berlin.
Rh.	"	Dr. *W. Roth* in Breslau.
Schm.	"	Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Bonn.
Stlm.	"	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Tr.	"	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	"	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

Salicyldiphenylamin, Prismen, schwer l. in A., Smp. 193°. *Salicyl-ylhydrazin*, breite Blätter, sehr schwer l. in W., Smp. 131°. *Salicyl-din*, schm. noch nicht bei 250°. *Disalicylbenzidin*, gleicht der verb. *Salicyleugenol*, kleine Prismen aus A., Smp. 73°. *Salicyl-htol*, unl. in W., Smp. 95°. *Salicylcarvacrol*, nicht erstarrendes *Salicyl-m-kresol*, Blättchen aus A., Smp. 170°. *Salicyl-p-acetamido-l*, Smp. 185°. *Monosalicyl-p-amidophenol*, kleine Körner aus W., ln aus verd. A., Smp. 168 bis 169°. *Disalicyl-p-amidophenol*, 176°. *Monosalicylresorcin*, Smp. 137°. *Monosalicylhydrochinon*, Blättchen aus Essigsäure, sll. in A., Ä., Smp. 96 bis 98°. *Di-lhydrochinon*, dicke, pfeilspitzenartige Blätter aus Eisessig, Smp. bis 151°. *Disalicylamid*, lange, hellgelbe Nadeln aus A., Smp. 200 3°. *p-Kresotinsäure-β-naphtol*, weiße, schimmernde Blättchen, sehr r l. in kaltem A., ll. in sd. A., Ä., Chlf., Smp. 103 bis 104°. *Di-sotinsäureresorcinester*, Kugeln feiner Nadeln aus A., Smp. 106 bis *Di-p-kresotinsäurehydrochinonester*, lange, büschelförmig gruppierte ln, Smp. 197 bis 198°. *Benzoyleugenol*, aus Benzoylphenol und nol, Smp. 170°. *Cinnamylguajacol*, aus Cinnamylphenol und Gua- Smp. des Rohprod. 121°. *Wt.*

G. Mazzara und V. Bertozzi. Über die 2-Chlor-3-oxybenzoë- und die 2,6-Dichlor-3-oxybenzoësäure [1]). — Vf. wiesen nach, daß on Mazzara [2]) bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf den m-Oxybenzoë--Äthylester entstehende Monochloroxybenzoësäure vom Smp. 156 57° die Konstitution einer *2-Chlor-3-oxybenzoësäure* und die aus beim Behandeln mit SO_2Cl_2 gewonnene Dichlorsäure die Kon-ion einer *2,6-Dichlor-3-oxybenzoësäure* besitzt. Die gleiche Säure eht nämlich auch bei der Einw. von SO_2Cl_2 sowohl auf den Äthyl- als auch auf den Methylester der 6-Chlor-3-oxybenzoësäure vom 178°, und die drei auf dreierlei verschiedenem Wege erhaltenen orsäuren gaben einen und denselben Dimethylester. *2-Chlor-3-oxy-ësäure*, $C_6H_3Cl(OH)COOH$, Smp. 156 bis 157°. *Acetylverb. des esters*, $C_6H_3Cl(OCOCH_3)COOC_2H_5$, lange, glänzende Nadeln, 48 bis 49°. *2,6-Dichlor-3-oxybenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2(OH)COOH$, sehr kurze, doppelt brechende Prismen, Smp. 122 bis 124°, gibt $FeCl_3$ violette Färbung. *Dimethylester*, $C_6H_2Cl_2(OCH_3)COOCH_3$, Erhitzen von 1 Mol. Säure mit 2 Moll. KOH und 2 Moll. Jod-yl in methylalkoh. Lsg. im geschlossenen Rohre auf 150°, große, elt brechende Kristalle, Smp. 57°. Aus demselben die *Dichlormethyl-nzoësäure*, $C_6H_2Cl_2COOH(OCH_3)$, zu erhalten, gelang nicht. *Wt.*

Paul Jacob. Die Sulfonsäurederivate des p-Amido-m-oxybenzoë-methylesters (Orthoform [3]). — Der *p-Amido-m-oxybenzoësäuremethyl-* (Orthoform), welcher in der Therapie Verwendung findet, besitzt che Eigenschaften, welche ihn für die Praxis wenig geeignet er-nen lassen. Vf. hat nun dessen Sulfonsäurederivat dargestellt gefunden, daß diesem bei sonst gleicher therapeutischer Wirkung gere toxische Eigenschaften zukommen. Unterscheiden lassen sich

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 84—94. — [2]) Daselbst 29, I, 371; JB. f. 1899, 3. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 210—216.

das alte und das neue *Orthoform* durch ihr Verhalten gegen k
mit dem ersteres eine grüne, letzteres eine weinrote Färb
Behandelt man p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester mit
H_2SO_4 und trennt die entstandene Sulfonsäure von der H_2
der Ba-Salze, so erhält man beim Einengen der wäss. Lsg.
das kristallisierende Ba-Salz, aus dem man mit der berechn
H_2SO_4 die *Sulfonsäure des p-Amido-m-oxybenzoësäuremethyl*
(OH)(NH_2)(SO_3H)($COOCH_3$) + 3 H_2O, in feinen, weißen Na
Dieselbe ist ll. in W., l. in A. und schm. bei 208 bis 209°
Na-Salz, weiße, glänzende Prismen, mit 1 Mol. H_2O aus wäs
stallisierend. *Ca-Salz*, gelblichweiße Kristalle (aus heiße
$^1/_2$ H_2O, wl. in W. *Ba-Salz*, kleine Nadeln, mit 3 H_2O, aus 9
Zn-Salz, feine Nadeln, mit 1 H_2O, l. in W. und A. *Cu-Sa*
kristallisierend, mit 3 H_2O, grüne Kristalle (aus W.). Zu ther
Zwecken empfiehlt sich das Na-Salz.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Dars
Chloralamidobenzoësäureestern. [D. R.-P. Nr. 112216] [1]).
Einw. von Chloral oder *Chloralhydrat* auf *p-(m-)Amido-m-(p-*
säureester erhält man geschmacklose, das *Acetamidophenox*
chloral an hypnotischer Wirkung übertreffende Verbb., C_6H_3
(OH)N:CH.CCl_3.

Alfred Einhorn. Über neue Arzneimittel. [Erste Abh
— Vf. hat gemeinsam mit Balthasar Pfyl eine Reihe von *a*
Amidoestern auf ihre etwaige anästhesierende Wirkung unt
unter den geprüften Verbb. Körper aufgefunden, welche da
anästhesierender Kraft bei weitem übertreffen, und welche,
nicht in Form der Salze, wie das Cocaïn, so doch als frei
Erzeugung lokaler Anästhesie verwendbar sind. Bei der
der 1-Oxy-2-nitrobenzoësäureester zeigte es sich noch, daß
nismus derselben zum Teil auch von der Natur des Acyls a
In der ersten Phase des Prozesses entstehen wohl immer die
2-amidobenzoësäureester, welche unter den eingehaltenen
bedingungen unbeständig sind und nach zwei Richtungen hi
werden, indem sie durch Wanderung des Acyls direkt die
am Stickstoff acylierten, isomeren Ester und durch Abspalt
die Anhydroester bilden, von welchen einzelne die Fähigk
wieder W. aufzunehmen und dann ebenfalls in die am Sti
lierten Amidooxyester übergehen. *o-Oxy-m-amidobenzoësä*
ester, $C_7H_9NO_3$, derbe, weiße Nadeln aus einem Gemisch v
Ligroin, Smp. 90°. *Äthylester*, $C_8H_{11}NO_3$, lange, weiße
verd. A., Smp. 47°. *p-Amido-m-oxybenzoësäure*, C_7H_7N
Blättchen, ll. in A. und Aceton, Smp. 216°. *Methylester (Or*
$C_8H_9NO_3$, silberglänzende Blättchen aus Bzl. oder W., ll. in
Bzl., Smp. 120 bis 121°, entsteht auch aus dem p-Nitro-m-
säure-Methylester vom Smp. 92° durch Reduktion mit $SnCl_2$
HCl. *Äthylester*, $C_9H_{11}NO_3$, silberglänzende Blättchen, Smp. 98

[1]) Patentbl. 21, 1021. — [2]) Ann. Chem. 311, 26—77. —
Nr. 97335.

benzoësäure-Methylester (Orthoform neu), $C_8H_9NO_3$, weiße, bei 110
11° schm. Kristalle, oder glänzende, bei 142° schm. Nadeln. *HCl-*
weiße Nadeln aus A., Smp. 225°. *Äthylester,* $C_9H_{11}NO_3$, zu kleinen
n vereinte, weiße, silberglänzende, bei 84° schm. Nädelchen aus
und wenig Ligroin, oder silberglänzende, bei 112° schm. Blättchen
isessig. *Nitro-o-kresotinsäure,* $C_8H_7NO_5$, feine, schwach rötlich ge-
Nädelchen aus verd. A., Smp. 199°. *Äthylester,* $C_{10}H_{11}NO_5$, feine,
Täfelchen aus verd. A., Smp. 63 bis 64°. *Amido-o-kresotinsäure-*
ester, $C_{10}H_{13}NO_3$, feine Nädelchen aus verd. A., Smp. 102°. *Nitro-*
esotinsäure-Äthylester, $C_{10}H_{11}NO_5$, feine, weiße Nadeln, Smp. 73
°. *Amido-m-kresotinsäure-Äthylester,* lange, weiße Nadeln, Smp. 85°.
-p-kresotinsäure, $C_8H_7NO_5$, rötlichgelbe, feine Nadeln aus verd.
er Bzl., Smp. 175°. *Äthylester,* $C_{10}H_{11}NO_5$, glänzende, hellgelbe
chen aus Bzl., Smp. 104 bis 105°. *Amido-p-kresotinsäure-Äthylester,*
$_{13}NO_3$, weiße Nädelchen aus verd. A., Smp. 101°. *Oxytoluylsäure,*
(–OH, –CH₃, –COOH), Smp. 145 bis 146°. *α-Nitrooxytoluylsäure,*
[3] [2] [1]
NO_5, feine, gelbe Nädelchen, aus verd. A., Smp. 182°. *p-Nitro-*
luylsäure, weiße, wasserhaltige, zu Drusen vereinigte Prismen aus
mp. 208° unter Gasentwickelung. *α-Amidooxytoluylsäure,* winzige,
ädelchen zusammengesetzte Wärzchen aus W., Smp. 202 bis 204°
Zers. *Methylester,* $C_9H_{11}NO_3$, braune Nädelchen aus Chlf., Smp.
Äthylester, $C_{10}H_{13}NO_3$, prismatische Nadeln aus Chlf., Smp. 109
10°. *p-Amidooxytoluylsäure,* $C_8H_9NO_3$, Prismen aus W., Smp. 221
22°. *HCl-Salz,* weiße, lamellenartige Prismen aus angesäuertem
Oxytoluylsäure-Äthylester, $C_{10}H_{12}O_3$, aus der Säure vom Smp. 145
16° mit A. und HCl, weiße, prismatische Kristalle, Smp. 69°. *p-Nitro-*
luylsäure-Äthylester, $C_{10}H_{11}NO_5$, schwach gelb gefärbte prismatische
n aus Bzl., Smp. 143 bis 145°. *α-Nitrooxytoluylsäure-Äthylester,*
Nadeln aus verd. A., Smp. 72°. *β-Amidooxytoluylsäure-Äthylester,*
lb gefärbte, federartig gruppierte Kristalle aus Bzl., Smp. 113°.
luylsäure, C_6H_3(OH, –CH₃, –COOH), Smp. 183 bis 184°. *Äthyl-*
[5] [2] [1]
kompakte, kristallinische Masse, Smp. 67°. *α-Nitrooxytoluylsäure,*
NO_5, gelbe, glänzende Nadeln aus verd. A., Smp. 163 bis 164°. *Äthyl-*
$C_{10}H_{11}NO_5$, gelbe Nadeln aus A., Smp. 77 bis 79°. *β-Nitro-*
luylsäure, bernsteingelbe, derbe Prismen aus Essigäther, Smp. 196
7°. *Äthylester,* ölige Fl. *α-Amidooxytoluylsäure-Äthylester,* $C_{10}H_{13}NO_3$,
ende, prismatische Nadeln aus verd. A., Smp. 92 bis 94°. *β-Äthyl-*
weiße Prismen aus W., Smp. 52°. *HCl-Salz,* glänzende, weiße
llchen, Smp. 110 bis 111° unter Zers. *Nitroprotocatechusäure-*
ester, $C_9H_9NO_6$, zu kleinen Drusen vereinigte, gelbe Nädelchen
hlf., Smp. 165°. *Amido-protocatechusäure-Äthylester,* $C_9H_{11}NO_4$,
ch rosa gefärbte Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und
in, Smp. 89 bis 90°. *Nitroguajacolcarbonsäure-Methylester,* $C_9H_9NO_6$,
Nadeln aus verd. A., Smp. 135°. *Amidoguajacolcarbonsäure-*
lester, $C_9H_{11}NO_4$, gelbliche lange Nadeln aus Ä. oder Bzl., Smp.
Nitrodimethyl-α-resorcylsäure-Äthylester, $C_{11}H_{13}NO_6$, blaßgelbe
n aus A. oder Ä., Smp. 130°. *Amidodimethyl-α-resorcylsäure-*
ester, $C_{11}H_{15}NO_4$, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Ä., Smp.
s 50°. *Nitro-α-naphtolcarbonsäure-Methylester,* $C_{12}H_9NO_5$, gelb-

liche Nädelchen aus Eisessig, Smp. 161°. *Amido-α-naphtolc Methylester*, $C_{12}H_{11}NO_3$, gelbe Wärzchen oder Oktaëder a Ligroin, Smp. 128 bis 129°. *o-Oxychinolincarbonsäure-* $C_{11}H_9NO_3$, weiße, derbe Prismen aus Bzl., ll. in A., schwer Bzl., Smp. 140°. *Äthylester*, $C_{12}H_{11}NO_3$, centimeterlange, Nadeln aus Bzl. und Ligroin, Smp. 87°. *Nitro-o-oxychinolinc Methylester*, $C_{11}H_8N_2O_5$, zu Drusen vereinigte gelbe Nädelche in Chlf., Bzl., ll. in Ä. und sd. W., Smp. 191°. *Acetat*, $C_{11}H_8N_2$ gelbe Nadeln aus Eisessig. *Amido-o-oxychinolincarbonsäure-* $C_{11}H_{10}N_2O_3$, kleine, aus Nädelchen zusammengesetzte Wä Bzl., Smp. 120 bis 121°. — Im weiteren beschreiben Ei Pfyl die von ihnen erhaltenen Reduktionsprodd. acylierte benzoësäureester. *2-Benzoyloxy-5-nitrobenzoësäure-Meth* 5-Nitrosalicylsäure-Methylester mit Benzoylchlorid, gut a große Prismen aus A., unl. in verd. NaOH, Smp. 117 bis 118°. *oxy-5-amidobenzoësäure-Methylester*, $C_6H_3(-NH_2, -OCOC_6H_5,$ sechsseitige Tafeln oder Prismen aus A., Smp. 176°. *3-Ni oxybenzoësäure-Äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_6$, aus p-Oxy-m-nitrob Äthylester mit Essigsäureanhydrid, silberglänzende Blättche A., Smp. 39°, gibt bei der Reduktion p-Oxy-m-acetylamidob Äthylester neben dem Anhydroester, dem *α-Methylbenz-4,3-o säure-Äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_3$, feine, weiße, filzige Nadeln aus Beim Kochen mit A. geht er in den *4-Oxy-3-acetylamido-1- Äthylester*, $C_{11}H_{13}NO_4$, über, zu kleinen Drusen vereinigte mik Rhomben oder Prismen, l. in W., Ä., Bzl., unl. in Ligroin, Dieser verwandelt sich wieder beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ hydroester. *3-Nitro-4-isobutyryloxybenzoësäure-Äthylester*, C_{13} m-Nitro-p-oxybenzoësäure-Äthylester mit Isobutyrylchlorid in farbloses Öl. *3-Isobutyrylamido-4-oxybenzoësäure-Äthylester*, weiße Nädelchen aus A. oder Bzl., Smp. 135 bis 136°. *α-Is 4,5-oxazolcarbonsäure-Äthylester*, $C_{12}H_{15}NO_3$, farbloses Öl, Vakuum. *3-Nitro-4-benzoyloxybenzoësäure-Methylester*, $C_{15}H$ dem m-Nitro-p-oxybenzoësäure-Methylester mit Benzoylchl Nadeln aus A., Smp. 95°. *3-Benzoylamido-4-oxybenzoësäure-* $C_{15}H_{13}NO_4$, kleine, zu Drusen vereinigte Blättchen aus Me Smp. 241°. *α-Phenylbenz-4,3-oxazolcarbonsäure-Methylester*, weiße Nadeln aus A., Smp. 157 bis 158°. — Im Verein mit berichtete Vf. über die Einw. von Na und Amyl-A. auf ei oxybenzoësäureester. *p-i-Amylamido-m-oxybenzoësäure*, weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 171 bis 172°. *p-Nitroso-i- m-oxybenzoësäure*, $C_{12}H_{16}N_2O_4$, mikrokristallinische Blättche A., Smp. 152 bis 153°. *p-i-Amylamido-m-oxybenzoësäure* $C_{14}H_{21}NO_3$, weiße Nadeln aus Bzl. auf Zusatz von Ligroir bis 109°. *m-i-Amylamido-p-oxybenzoësäure*, $C_{12}H_{17}NO$ amorpher Niederschlag. *HCl-Salz*, $C_{12}H_{17}NO_3.HCl$, weiß sich zers. Nadeln. *Nitroso-m-i-amylamido-p-oxybenzoësäure*, C glänzende, rosa gefärbte, unter Gasentw. bei 157 bis 158 Blättchen aus sehr verd. A. *m-i-Amylamido-p-oxybenzoësäur* $C_{14}H_{21}NO_3$, bräunlich gefärbte Nadeln aus Bzl. auf Zusatz v Smp. 69 bis 71°.

ed Einhorn. Über neue Arzneimittel. II. Abhandlung[1]). — tete gemeinsam mit Max Oppenheimer über die Glycocoll- Ester aromatischer Amido- und Amidooxysäuren. Sie fanden, on ihnen aus den Chloracetylverbb. der m-p-Amidooxybenzoë- hylester mit Aminen gewonnenen Glycocollverbb. der Ortho- ihren neutral reagierenden Salzen ein weit schwächeres An- ngsvermögen besitzen wie ihre Muttersubstanzen. Dagegen h das neutral reagierende *HCl-Salz der Diäthylglycocollverb. ido-2-oxybenzoësäure-Methylesters* als für subcutane Injektionen net und erzeugte eine vollständige Anästhesie von längerer die durch Cocaïn bewirkte. Dazu erwies sich diese Verb. als 10 mal weniger giftig wie das Cocaïn, und sie besitzt auch che Eigenschaften. Die Vff. haben ihr den Namen „*Nirvanin*" In chemischer Beziehung bemerkenswert ist, daß bei der r Amine auf die Chloracetylverbb. der Ester aromatischer xysäuren neben den Glycocollverbb. auch die entsprechenden holincarbonsäureester entstehen. *Chloracetylanthranilsäure- r*, $C_6H_4(-NH-CO-CH_2Cl, -COOCH_3)$, feine, filzige Nadeln aus A., ll. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 98 bis 99°. *Chloracetyl-m-amido- re-Methylester*, schwach braun gefärbte Kriställchen aus verd. A., Bzl., Smp. 98 bis 99°. *Chloracetyl-p-amidobenzoësäure- r*, dünne, glimmerglänzende Blättchen, Smp. 112°. *Chloracetyl- zimtsäure-Methylester*, $C_6H_4(-NH-CO-CH_2Cl, -CH=CH$ $_3)$, feine Nädelchen aus verd. A., l. in Bzl. und A., Smp. 122°. *l-p-amidozimtsäure-Methylester*, glänzende, hellbraune Nadeln chen aus absolutem A., unl. in Ä., Smp. 155 bis 156°. *p-Amido- -Methylester*, $C_{10}H_{11}NO_2$, prismatische, goldbraune Nadeln aus 128 bis 129°. *HCl-Salz*, hellbraune, bei etwa 215° sich zers. *-Chloracetylamido-o-oxybenzoësäure-Methylester*, $C_6H_3(-NH-CO$ $OH, -COOCH_3)$, feine, filzige Nädelchen aus verd. A., Smp. 106°. *etylamido-o-oxybenzoësäure-Methylester*, derbe Kristalle aus ab- ., Smp. 157°. *Äthylester*, feine, weiße Nädelchen aus verd. A., Bzl., Chlf., Smp. 131,5°. *5-Chloracetylamido-o-oxybenzoësäure*, $O_4 . H_2O$, kleine, warzenförmig gruppierte, grau gefärbte Kri- aus Eisessig, Smp. 233 bis 234° unter Zers. *p-Chloracetyl- xybenzoësäure-Methylester*, feine, verfilzte Nadeln aus A., unl. np. 187 bis 188°. *m-Chloracetylamido-p-oxybenzoësäure-Methyl-* e Nädelchen aus A., Smp. 191 bis 192°. *Methylglycocoll- äure-Methylester*, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, goldgelbes, in Ä. l. Öl. *HCl-Salz*, e Kriställchen, Smp. 202°. *Äthylglycocollanthranilsäure-Methyl-* $H_{16}N_2O_3$, farbloses Öl. *HCl-Salz*, ll. in W., Smp. 191° unter *methylglycocollanthranilsäure-Methylester*, farbloses Öl. *HBr-* $H_{16}N_2O_3 . HBr$, derbe, weiße Kriställchen aus absolutem A., ° unter Zers. *Diäthylglycocollanthranilsäure-Methylester*, farb- *HBr-Salz*, $C_{14}H_{20}N_2O_3 . HBr$, feine, sternförmig gruppierte , Smp. 120°. *Äthylglycocoll-m-amidobenzoësäure-Methylester*, langsam erstarrendes Öl, l. in Ä., A., Chlf., Smp. 68 bis 69°. , $C_{12}H_{16}N_2O_3 . HCl$, feine Nädelchen, Smp. 193 bis 194°. *Di-*

---

[1]) n. Chem. **311**, 154—178.

äthylglycocoll-m-amidobenzoësäure-Methylester, farbloses Öl. $C_{14}H_{20}N_2O_3$. HCl, feine, schüsselförmig aggregierte Nädelcher *Methylglycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*, feine Nä Essigäther, unl. in Ä., Smp. 108 bis 109°. *HCl-Salz*, C_{11}H feine, sternförmig angeordnete Nädelchen, Smp. 225 bis 2 *glycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, glimn Blättchen aus verd. A., ll. in A., schwer l. in Ä., Smp. 1 *HCl-Salz*, sternförmig aggregierte Nädelchen, Smp. 218 *glycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*, lange Nadeln a Smp. 59 bis 60°. *HCl-Salz*, $C_{14}H_{20}N_2O_3$. HCl, warzenförmig Nädelchen, Smp. 186 bis 187°. *HBr-Salz*, warzenförmig Kriställchen, Smp. 170,5°. *Diäthylglycocoll-m-amidobenzoës ester*, Öl. *HCl-Salz*, $C_{14}H_{20}N_2O_3$. HCl, feine, sternförmig Nädelchen, Smp. 165°. *Diäthylglycocoll-p-amidozimtsäure* zähes, nicht kristallisierendes Öl. *HCl-Salz*, zu Warze Nädelchen, Smp. 188 bis 189°. *p-Diäthylglycocollamido-m-oxy Methylester*, $C_{14}H_{20}N_2O_4$, feine Blättchen aus verd. A., ll Aceton, Smp. 157 bis 158°. *HCl-Salz*, feine, sternförmi Nadeln, Smp. 95 bis 96°. *2-Ketophenmorpholin-5-carbons ester*, $C_{10}H_9NO_4$, feine, verfilzte Nadeln aus Eisessig, unl sehr schwer l. in A., Aceton, Essigäther, Smp. 253°. *2-Ketoph 5-carbonsäure*, $C_9H_7NO_4$, kleine, zu Drusen vereinigte N verd. A., Smp. 290°. *Amid*, $C_9H_8N_2O_3$, mikroskopische, Blättchen aus verd. NH_3, l. in w. W., A., Eisessig, Aceton *m-Diäthylglycocollamido-p-oxybenzoësäure-Methylester*, C_{14}H prismatische, glimmerglänzende Blättchen aus Aceton, ll. in 174,5°. *HCl-Salz*, lange, feine, zerbrechliche Nadeln, Smp. 1 *phenmorpholin-6-carbonsäure-Methylester*, $C_{10}H_9NO_4$, feine, ve aus verd. A., Smp. 193 bis 194°. *2-Ketophenmorpholin-6* $C_9H_7NO_4$, zu Wärzchen vereinigte, kleine Nädelchen aus v 285°. *Na-Salz*, große Prismen. *Amid*, $C_9H_8N_2O_3$, winzige, we aus verd. NH_3, l. in w. A. und W. *3-Diäthylglycocollamid Methylester*, zu Flocken vereinigte, feine Nadeln, Smp. 41 b *Salz*, $C_{14}H_{20}N_2O_4$. HCl . 2 H_2O, feine, sternförmig gruppier aus Aceton, Smp. ungefähr 75 bis 76°. *2-Ketophenmorpho säure-Methylester*, $C_{10}H_9NO_4$, derbe Nadeln aus Methylalkoh bis 201°. *5-Methylglycocollamidosalicylsäure-Methylester*, einer strahligen, aus Nadeln bestehenden Kristallmasse ers ll. in A., Ä., Chlf., Smp. 73 bis 74°. *HCl-Salz*, $C_{11}H_{14}N_2$O Nädelchen aus absolutem A., Smp. unter Zers. *5-Äthylgl salicylsäure-Methylester*, langsam erstarrendes Öl, Smp. 58 b *Salz*, $C_{12}H_{16}N_2O_4$. HCl, feine, seideglänzende, verfilzte absolutem A., ll. in W., Smp. 225,5°. *5-Diäthylglycocoll säure-Methylester (Nirvanin)*, C_6H_3[—NH—CO—CH_2—N(—$COOCH_3$], dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes, nicht kris Öl. *HCl-Salz*, $C_{14}H_{20}N_2O_4$. HCl, Nadeln aus absolutem A unter Zers. *Au-Doppelsalz*, $C_{14}H_{20}N_2O_4$. HCl . $AuCl_3$. H_2O, prismatische Nadeln aus verd. A., Smp. 170 bis 171° *Pt-Doppelsalz*, $(C_{14}H_{20}N_2O_4 . HCl)_2PtCl_4 . H_2O$, lachsfarbene Niederschlag. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_{14}H_{20}N_2O_4$. HCl . HgCl

aus verd. A., Smp. 150 bis 151°. *5-Diäthylglycocollamido-reamid*, $C_{13}H_{19}N_3O_3$, weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 144°, besitzt satz zu dem Nirvanin nicht die Eigenschaft, vollständig zu ren. *5-Diäthylglycocollamidosalicylsäure-Äthylester*, nicht kri-ndes Öl. *HCl-Salz*, $C_{15}H_{22}N_2O_4$.HCl, feine Nadeln aus absolutem 198,5°. *Wt.*

benfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-r Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern. [D. R.-P. 32][1]). — Durch Kuppeln der Ester der p-Oxybenzoësäure mit b. und Spalten der erhaltenen Azofarbstoffe durch Reduktion n unter Rückgewinnung des als Diazoverb. verwendeten Amins peutisch wichtigen Alkylester der *m-Amido-p-oxybenzoë-* *Oett.*

ugault. Über die bei der Oxydation des Anethols entstehende ydratropasäure. Identität der Phloretinsäure und der p-Hydro-re[2]). — Nachdem Vf. früher[3]) gefunden hatte, daß die bei der des Anethols entstehende *Säure* $C_{10}H_{12}O_3$ mit der *Methyl-äure* und der *Methyl-p-hydrocumarsäure* isomer ist, während er Theorie nur 2 Isomere geben dürfte, wies derselbe durch eichende Untersuchung der *Phloretinsäure* und der *p-Hydro-re* nach, daß dieselben identisch sind. Von den beiden Säuren olgende Verbb. dargestellt und identisch gefunden: *Dibrom-*$-C_6H_2Br_2-C_2H_4-COOH$, weiße Nadeln, unl. in W., l. in A., bis 109°. *Dijodsäure*, $OH-C_6H_2J_2-C_2H_4-COOH$, weiße nl. in W., l. in A., Ä., Smp. 162°. *Mononitrosäure*, $OH-C_6H_3$ H_4-COOH, gelbe Nadeln, l. in A., Smp. 90°. *Methylester*, CH_3O H_4-COOH, farblose Blättchen, Smp. 101°. *Äthylester*, C_2H_5O H_4-COOH, Smp. 104°. *Dimethylester*, $CH_3O-C_6H_4-C_2H_4$ $_3$, Smp. 38°. Da die synthetisch aus der p-Aminozimtsäure e p-Hydrocumarsäure[4]) die Formel $OH-C_6H_4-CH_2-CH_2-COOH$ kommt der aus dem Anethol sich ableitenden Säure die bis-lethylphloretinsäure zugeschriebene Formel $CH_3O-C_6H_4-CH$ $-CH_3$) zu, und ist dieselbe also die *Methoxyhydratropasäure.* rrespondierende Aldehyd hat demnach die Formel $CH_3O-C_6H_4$ $IO, -CH_3$). Vergleicht man diese Formel mit der des Anethols $I_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$, so läßt sich der Mechanismus der r erklären, bei welcher durch einfache Fixierung von O an ol der Aldehyd entsteht. Diese Umwandlung würde aber leicht ch, wenn man der Propenylseitenkette $-CH=CH-CH_3$ die Tri-orm $-CH(-CH_2, -CH_2)$ geben würde. Schließlich wies Vf. , daß die von ihm früher (l. c.) erwähnten, aus dem Isosafrol, ugenol und Isoapiol gewonnenen Verbb. mit dem von dem ich ableitenden Aldehyd und Säure analoge Formeln besitzen o daß sich die Seitenkette $-C_3H_5$ für die Aldehyde in $-CH$ CH_3) und für die Säuren in $-CH(COOH, -CH_3)$ umwandelt. *Wt.*

---

tentbl. 21, 957. — [2]) Compt. rend. 131, 42—45; Bull. soc. chim. 2—766. — [3]) Compt. rend. 130, 1766—1768; siehe Kap. Aromat. — [4]) E. Stoehr, Ann. Chem. 225, 57; JB. f. 1884, S. 1252.

J. Bougault. Synthese der p-Methoxyhydratrop
Vf. wies nach, daß die von Trinius[2]), ausgehend von der
synthetisch dargestellte *p-Oxyhydratropasäure* vom Smp. 1
dieser annimmt, mit der *Phloretinsäure* identisch ist, da d
wonnene *p-Methoxyhydratropasäure* den Smp. 57° zeigt,
Methylphloretinsäure bei 101° schm. Sie ist dagegen iden
Säure, welche bei der Entmethylierung der vom Vf.[3]) aus
gewonnenen Säure entsteht, woraus sich ergibt, daß diese
dem Anethol erhaltene Säure die *p-Methoxyhydratropasäure*

G. Denigès. Neue Farbreaktion des Tyrosins[4]). —
2 ccm H_2SO_4 in einem Reagenzrohr vorsichtig, unter Schütte
Tropfen, mit 3 bis 5 Tropfen eines Gemisches von 5 ccm
Aldehyd und 10 ccm 90%igem A. und gibt zu dieser Lsg.
oder 1 bis 2 Tropfen einer Tyrosinlsg., so nimmt die Mas
eine mehr oder weniger starke johannisbeerrote Färbung
der Menge des vorhandenen Tyrosins. Bei Anwendung
Tyrosin ist die Färbung noch sichtbar, und in $^1/_{10}$ ccm e
0,1 g in 1 l läßt sich das *Tyrosin* mit dieser Rk. noch nachw
Vergleich mit einer *Tyrosinlsg.* von bestimmtem Gehalt k
Hilfe dieser Rk. eine schnelle kolorimetrische Bestimmung
nicht allein in wäss. Lsgg., sondern auch in Pankreasverd
führen, da die Albuminoidsubstanzen und die Peptone
nicht beeinflussen. Endlich kann man dies Reagens auch
lung der Ausscheidung des Tyrosins im Harn benutzer
Reagens aber durch gewisse Phenolkörper beeinflußt wird,
in solchen Fällen zum Nachweis des *Tyrosins* eine Lsg. vor
aldehyd in 50 ccm reiner H_2SO_4 verwenden. Versetzt ma
von diesem Reagens mit etwas Tyrosin, so erhält man in d
sam, bei 50 bis 60° aber sofort eine braungelbe, schließl
lichen Ton annehmende Färbung, welche beim Aufkochen
mit dem doppelten Vol. Eisessig in Grün übergeht.

H. Causse. Über die Gegenwart von Tyrosin in v
Brunnen[5]). — Vf. wies nach, daß die vermittelst der HgC
des p-diazobenzolsulfosauren Natriums in verunreinigten Br
hervorgerufene Gelbfärbung auf der Ggw. von *Tyrosin*
Umstand, daß die Intensität der Färbung mit dem Vers
NH_3 und der Klärung des W. zunimmt, zeigt, daß das *Ty*
selben nicht von Anfang an vorhanden war, sondern erst
energischen Oxydation einer in demselben vorhandenen
substanz sich zeigte. Diese Albuminoidverb. wurde vom Vf

Ludwig Ramberg. Über die Einwirkung von Bron
sulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure in wässe
ein Beitrag zur chemischen Kinetik[6]). — Bei Einw. von B
sulfonessigsäure in wäss. Lsg. entsteht *Dibrommethylpheny*
CO_2 und HBr. Für den Verlauf der Rk. sind verschied

---

[1]) Compt. rend. **131**, 270—272; Bull. soc. chim. [3] **23**
[2]) Ann. Chem. **227**, 262; JB. f. 1885, S. 1502. — [3]) Compt. ren
siehe diesen JB., S. 1175. — [4]) Compt. rend. **130**, 583—585. —
S. 1196—1198. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 561—592.

ıkbar. Es könnte z. B. $C_6H_5SO_2CBr_2COOH$ zuerst entstehen O_2 und $C_6H_5SO_2CHBr_2$ zerfallen, oder es bildet sich erst CHBr.COOH, daraus $C_6H_5SO_2.CBr_2.COOH$, und schließlich n die vorgenannten Prodd., oder es könnte Phenylsulfonessig- in CO_2 und $C_6H_5SO_2CH_3$ zerfallen und letzteres Sulfon dann werden. Gegen diese letzte Möglichkeit spricht die von Otto te Tatsache, daß Br auf $C_6H_5SO_2CH_3$ nicht einwirkt. Vf. sucht ı Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Rk. zu entscheiden, er genannten Fälle der Wirklichkeit entspricht. In einen be- App., der sich in einem Thermostaten befand, wurde eine Menge einer titrierten Lsg. von Phenylsulfonessigsäure ge- erauf aus einer schnell laufenden Pipette ein bestimmtes Vol. erten Lsg. von Br in HBr zugegeben und von Zeit zu Zeit ne Proben der Mischung auf ihren Br-Gehalt geprüft. Der de durch schwarzes Papier vor dem Lichte geschützt. Aus den en Versuchen ergibt sich, daß die Rk. zwischen Br und Phenyl- gsäure in mehreren Phasen sich abspielt, von denen die beiden rch welche Mono- und Dibromphenylsulfonessigsäure entstehen, ichbaren Geschwindigkeiten verlaufen, die sich etwa wie 1,6 : 1 Bei größerer Br-Konz. und besonders wenn Br im Überschuß ist die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional dem der Konz. der reagierenden Säure und von der Quadratwurzel nz. Bei sehr kleinen Br-Konzz. wird die Reaktionsgeschwindig- Prod. von den Konzz. der beteiligten Substanzen proportional, mit größerer Annäherung, je kleiner die Konz. Für den ge- Vorgang, d. h. daß die relative Geschwindigkeit mit der Ver- zunimmt, gibt Vf. einen Erklärungsversuch, bei dem er eine gehende Dissoziation der Brommolekeln in verd. Lsgg. annimmt. inw. von J + JK auf eine wäss. Lsg. von Phenylsulfonessig- die Rk. sehr kompliziert und wurde dieselbe deshalb nicht er studiert. Bei Wasserbadwärme resultierte neben *Dijod-nylsulfon*, $C_6H_5SO_2CHJ_2$ (gelbe, glänzende, bei 96 bis 97° stalle), das bei 65° schm. *Monojodmethylphenylsulfon.* Vf. hat ı auch die Einw. von Br auf *α-Phenylsulfonpropionsäure*, bei *romphenylsulfonpropionsäure*, $CH_3.CBr(SO_2C_6H_5)COOH$, sich tersucht und gefunden, daß die relative Geschwindigkeit des s mit der Verdünnung zunimmt. *Tr.*

an Scherpenzeel. Über die Oxydation des Mesitylmethyl- t Kaliumpermanganat und über die Darstellung der Trimethyl- ıre[1]). — Vf. zeigte, daß bei der Oxydation des Mesitylmethyl- t $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lsg. bei 0° drei Säuren ent- e *Mesitylglyoxylsäure*, eine von dieser durch ihre Unlöslichkeit h unterscheidende Säure, $C_{11}H_{10}O_5$, und die *Mesitylglycolsäure.* *oxylsäure*[2]), hellgelbe, anscheinend würfelförmige Kristalle, °. *Trimethylbenzoësäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, durch Erhitzen von Mesityl- ure mit konz. H_2SO_4, Kristallwürfel aus A., ll. in sd. W. und A., bis 149°. *Säure* $C_{11}H_{10}O_5$ besitzt wahrscheinlich die Konsti-

ec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 377—385. — [2]) Siehe Claus, J. pr. **41**, 504; JB. f. 1890, S. 1321.

tution $(CH_3)_2C_6H_2(-CO-COOH, -COOH)$, gelbliche K schwer l. in Bzl., ll. in sd. W., A. und Aceton, Smp. 220 bi Zers. *Mesitylglycolsäure*[1]), $(CH_3)_3C_6H_2-CH(-OH, -CO$ kochsalzwürfelähnliche Kristalle, Smp. 151 bis 152°.

P. Grigorowitsch. Synthese der α-Methyl-β-p-isop äthylenmilchsäure[2]). — Bei der Einw. von Zn auf ein α-Brompropionsäureester und p-Cuminaldehyd bildet sich *α-Methyl-β-p-isopropylphenyläthylenmilchsäure*, $C_3H_7.C_6$ $.CH(CH_3).COOH$. Durch Verseifung dieses Esters und Re das Na-Salz wurde die Säure erhalten, welche ein zähes, darstellt und nach langem Stehen im Exsiccator Kristalle auszuscheiden beginnt. Die ölartige Säure ist im W. sc A., Ä. Die kristallisierte Säure ist im P. Ä. schwer l., d Es sind folgende Salze der Säure dargestellt worden: Li- an der Luft zerfließend, *Na-Salz*, $C_{13}H_{17}O_3Na + 2^1/_2H_2$ $(C_{13}H_{17}O_3)_2Ba + 4H_2O$, *Ca-Salz*, $(C_{13}H_{17}O_3)_2Ca + 3^1$ diese Salze sind in kaltem W. schwer l., leichter in heißem. der Säure mit H_2SO_4 (1:4) wurde ein Öl, Sdp. 236°, erhalte Br addiert und ein Bromid, Smp. 57°, liefert. Das erhalte *Allyl-p-isopropylbenzol*, $C_3H_7.C_6H_4.CH{=}CH.CH_3$. Beim E Säure mit HJ im geschlossenen Rohr auf 100° während 5 bi steht unter H_2O-Abspaltung die *α-Methyl-β-p-isopropylphen* $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH{=}C(CH_3).COOH$.

E. Erlenmeyer jun. Über die partielle Verwandlung oxyacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure[3]). — Vf. wies daß die als Phenyläthylenoxydcarbonsäure erkannte *Phenylo* durch heiße, konz. HCl teilweise in die isomere *Phenylbren* übergeführt wird. Er glaubt, diesen Vorgang der Bildung brenztraubensäure aus der Phenyloxyacrylsäure als eine int Rk. auffassen zu müssen.

Siegfried Ruhemann und Fred. Beddow. Kond Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. Teil I: Einwirkung auf Phenylpropiolsäure-Äthylester[4]). — Vff. fanden, daß *propiolsäureester* mit Natriumphenolaten leicht zu Aryld β-Hydroxyzimtsäureesters verbindet, deren Kondensation aber nicht gelang. Die aus denselben bei der Hydrolyse Säuren liefern beim Erhitzen *Phenoxystyrol* und dessen H sich beim Behandeln mit verd. Säure in Acetophenon und da dierende Phenol zers. *β-Phenoxyzimtsäure-Äthylester*, C_6H $=CHCOOC_2H_5$, aus Phenolpropiolsäureester mit Natriumpl und geruchloses, dickes, langsam kristallinisch erstarrendes aus P. Ä., ll. in Ä. und sd. A., Smp. 73 bis 74°. *β-Pheno* $C_{15}H_{12}O_3$, farblose Nadeln, wl. in sd. W., ll. in A., Chlf., all 143°. *Phenoxystyrol*, $C_6H_5-C(OC_6H_5){=}CH_2$, farbloses Öl, $D.^{17}_{17}$ 1,10729. *β-o-Kresoxyzimtsäure-Äthylester*, $C_6H_5-C($ $=CH-COOC_2H_5$, mittels Natrium-o-kresolats, farb- und ge

---

[1]) Siehe Feith, Ber. **24**, 3544; JB. f. 1891, S. 1887. — [2]) chem. Ges. **32**, 324—327. — [3]) Ber. **33**, 3001—3002. — [4]) Che 984—990.

2 bis 213°. *β-o-Kresoxyzimtsäure*, $C_6H_5-C(OC_6H_4CH_3)=CH$ farblose Tafeln aus verd. A., ll. in A., Chlf., sll. in Ä., wl. in np. 133 bis 134°. *Ag-Salz*, $C_{16}H_{13}O_3Ag$, weißer Niederschlag. *styrol*, $C_6H_5-C(OC_6H_4CH_3)=CH_2$, farbloses Öl, unl. in W., Ä., Sdp.$_{10}$ 158°, D.$^{19}_{19}$ 1,0554. *β-p-Kresoxyzimtsäure-Äthylester*, und geruchloses, zu Nadeln erstarrendes, dickes Öl, Smp. 73°, 6 bis 217°. *β-p-Kresoxyzimtsäure*, farblose Nadeln aus verd. unter Zers. 136 bis 137°. *p-Kresoxystyrol*, farbloses Öl, Sdp.$_{10}$ 63°, D.$^{16}_{16}$ 1,0514. *β-α-Naphtoxyzimtsäure-Äthylester*, C_6H_5-C $=CH-COOC_2H_5$, mittels α-Naphtolnatrium, gelbliches, dickes Öl, 0°. *β-α-Naphtoxyzimtsäure*, $C_6H_5-C(OC_{10}H_7)=CH-COOH$, Nadeln aus A., Smp. unter Zers. 152 bis 153°. *α-Naphtoxy-* bliches Öl, Sdp.$_{10}$ 212°. *Wt.*

. L. Wolf. Der Schmelzpunkt von Formylphenylessigester [1]). Wislicenus existieren von dieser Verb. zwei Modifikationen, die eine bei gewöhnlicher Temperatur fest, die andere durch der ersten Modifikation über ihren Smp. sich zum Teil bildet. m man die Bedingungen wählt, kann der Smp. innerhalb 60 iegen. Vf. erhitzte nun die Verb. im zugeschmolzenen Kapillar- fand hierbei den Smp. über 50°. Wird der Ester einige Stunden erhitzt und dann mit flüssiger CO_2 und Ä. auf — 80° ab- o bleibt die Fl. geschmolzen, und erst nach 24 Stdn. scheiden alle der ursprünglichen Formylverb. ab. Durch ein Diagramm n Wechsel, der in der Schmelze eintritt, veranschaulicht. Aus chen selbst läßt sich ersehen, daß die Sättigung der Schmelze icht auf den Ester rascher durch Abkühlen auf eine niedere ır und nachheriges langsames Ansteigen der Temperatur ein- wenn man die Schmelze bloß bei Zimmertemperatur stehen ch Brühl soll die Umwandlung des Formylphenylessigesters thylenphenylessigester bei einer verhältnismäßig niedrigen ır groß sein, und nimmt genannter Autor in einer späteren [2]) sogar an, daß die Umwandlung eine vollständige sei. Nach pricht dies aber dem Massenwirkungsgesetz, da Gleichgewicht Komponenten in der Schmelze erreicht ist. *Tr.*

t Boerner. Die isomeren Formylphenylessigester [3]). — Ebenso Formylphenylessigsäure-Äthylester [4]), so existiert auch der er in zwei ineinander überführbaren Formen, von denen der 42° schm. α-Ester die Enolform darstellt, da er mit $FeCl_3$ ylisocyanat reagiert, während der bei 72 bis 74° schm. β-Ester orm bildet. Die beiden Formen des Äthylesters liefern mit in zunächst wohl Anilidophenylacrylsäureester, welcher dann e β-Phenyl-γ-oxychinolin gibt, das auch aus der Enolform entsteht. Bei Anwendung von Toluidin und Xylidin bilden loge desselben. Beim Erwärmen mit 50 %iger H_2SO_4 spaltet α-Äthylester in CO_2 und Phenylacetaldehyd. Die Aldoform N unter Bildung eines Nitrils an. Außer diesen beiden Iso-

phys. Chemistry 4, 123—129. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 62. g.-Diss. Würzburg 1899; Ref. Chem. Centr. 71, I, 122—123. — licenus, Ann. Chem. 291, 147—216; JB. f. 1896, S. 1282.

meren erhält man beim Fällen einer bis auf den Gefrierpunkt Lsg. der Na-Verb. des α-Esters mit H_2SO_4 eine dritte For esters, einen γ-Ester vom Smp. ungefähr 100°, und es is geschlossen, daß der β-Ester eine Mol.-Verb. des α- u ist. *α-Formylphenylessigsäure-Methylester (Oxymethylenphen Methylester)*, $CH(OH)=C(C_6H_5)-COOCH_3$, in den organische sll. Kristalle, Smp. 40 bis 42°, gibt mit $FeCl_3$ eine blauviol und wandelt sich nicht spontan in den β-Ester um. Na-Verb fast unl. in Ä., Smp. 80°, gibt mit Cu-Acetat in methylal Cu-Verbb. $[CH_3COOC-C(C_6H_5)=CHO]_2Cu.2CH_3OH$, hellg Smp. 194 bis 196° unter Zers., und $CH_3OOC-C(C_6H_5)=CH($ mikrokristallinische, bei 204° sich zers. vierseitige Tafeln. *P* lange, farblose Nadeln, Smp. 133 bis 134°. *β-Formylphen Methylester*, $HOC-CH(C_6H_5)-COOCH_3$, feine Nädelchen a A., Ä., Smp. 72 bis 74°, verwandelt sich beim Stehen un Verflüssigung in den α-Ester. Das *Phenylhydrazon*, leich Prismen, Smp. 116 bis 117°, geht beim Erhitzen auf 180 phenylpyrazolon über, das *Diphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, chen, Smp. 86 bis 87°, und das *Semicarbazon*, Smp. 159 bis sich alle drei aus den beiden Formen des Methylesters. Formylphenylessigsäure-Äthylesters: *Semicarbazon*, Nadeln 130 bis 131°, geht bei 170° unter Abspaltung von A. in *1 3-phenyl-5-pyrazolon*, hellgelbe Nädelchen aus absolutem *A* bis 230°, über. *Diphenylhydrazon*, $C_{23}H_{22}N_2O_2$, Prismen od aus P. Ä., Smp. 105 bis 107°. *β-Phenyl-γ-oxychinolin*, Nädelchen aus A., Smp. 255 bis 257°. *Methyl-β-phenyl-γ* aus dem α-Äthylester mit p-Toluidin, weiße, seideglänzend aus A., Smp. über 310°. *Dimethyl-β-phenyl-γ-oxychino* α-Äthylester bzw. α-Methylester mit p-Xylidin, gelblichw Smp. 254 bis 256°. *Nitril*, $C_2H_5OOC-CH(C_6H_5)-CH(OH$ weiße Prismen, Smp. 127 bis 128°, gibt beim Verseifen mit K säure und Phenylessigsäure.

Wilhelm Wislicenus. Über die Isomerie der Formy ester. II. Abhandlung [1]). — Wie Vf. früher [2]) gezeigt, faßt *Formylphenylessigester* als Strukturisomere auf, und zwar α-Ester als die „Enol-“, den festen β-Ester als die „Aldo“- diesen beiden scheint noch ein γ-Ester genannter dritte ungefähren Smp. 100° zu existieren. Vf. ist es jetzt g geometrisch-isomeren Benzoate und m-Nitrobenzoate der E zustellen, wobei sich die bemerkenswerte Tatsache ergab, ständigere Benzoat bei der Benzoylierung in wässeriger I Bezüglich der Isomerie der Metallverbb. des Formylphen ergab es sich, daß der α-Ester (Oxymethylenphenylessige Cu und Ferrieisen beständige Salze bildet. Das Na-Salz Lösen in W. eine Umlagerung, welche als ein umkehrba aufzufassen ist. Die in der verd. Lsg. vorhandene Form Cu nur noch ein sehr labiles, mit Ferrieisen gar kein S

---

[1]) Ann. Chem. **312**, 34—64. — [2]) Daselbst **291**, 147 S. 1282.

n. Durch die Darst. der geometrisch-isomeren Benzoate des Oxy-ylenphenylessigesters ist die Möglichkeit, daß die Metallverbb. des ıylphenylessigesters geometrisch-isomer sind, näher gerückt, ein ter Beweis dafür liegt noch nicht vor. Schließlich stellte Vf. für Jmsetzungen der Metallverbb. tautomerer Substanzen noch folgende e auf: Es kann direkte Substitution eintreten, bei welcher die ein-ırte Atomgruppe den Platz des Metallatoms einnimmt (Zwangsrk.). günstigsten Bedingungen für den Eintritt dieser Art der Umsetzung : niedere Temperatur, Vermeidung von Lösungsmitteln, Anwendung ichst unl. Metallverbb. (namentlich der Ag-Salze). Diesem Verlauf Rk. wirken häufig konstitutive Einflüsse entgegen, welche die Her-ringung begünstigterer und beständigerer Prodd. anstreben (freie). Es entstehen dann Derivate, bei denen der Substituent eine re als die Metallbindungsstelle besetzt. Die günstigsten Bedin-en für diese Art der Umsetzung sind: hohe Temperatur, Anwendung Lösungsmitteln, namentlich von stark dissoziierenden, Benutzung ichst l. Metallverbb., also namentlich der Alkalisalze, besonders in . Lsg. *α-Benzoat*,

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CO{-}O{-}C{-}H \\ \| \\ COOC_2H_5{-}{-}{-}C{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

, durch Einw. von Benzoyl-id auf die Na-Verb. des Oxymethylenphenylessigesters in absolut Suspension in der Kälte, dickflüssiges, fast farbloses Öl, $Sdp._{18}$ 245 246°, geht bei der Dest. in das feste Isomere über. *β-Benzoat*,

$$\begin{matrix} CO{-}O{-}C{-}H \\ \| \\ C_6H_5{-}C{-}COOC_2H_5 \end{matrix}$$

, durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-. in verd. wäss. Lsg., Smp. 87 bis 88°, $Sdp._{18}$ 241 bis 242°. Beide n das gleiche Dibromid vom Smp. 66 bis 67°. *α-m-Nitrobenzoat*, $_{15}NO_6$, durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf die Na-Verb. in Suspension, nach Messungen von Groth monokline Prismen, ll. in Chlf., A., schwer l. in Ä. und P. Ä., Smp. 101 bis 102°, $Sdp._{23}$ 287 88°, geht bei der Dest. in das Isomere über. *β-m-Nitrobenzoat*, $_{15}NO_6$, durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf die Na-Verb. iss. Lsg., derbe, nach Messungen von Groth trikline, kurze Prismen Essigäther, langgestreckte, dünne Täfelchen aus Ä., Smp. 117 bis 118°. e Verbb. liefern das gleiche, nicht kristallisierende Dibromid. *Wt.*

H. Limpricht. Über die p-Toluyl-β-propionsäure [1]). — Vf. be-ete über die *p-Toluyl-β-propionsäure* und einige Derivate derselben. *luyl-β-propionsäure*, $C_2H_4(-CO-C_6H_4CH_3, -COOH)$, durch Einw. $AlCl_3$ auf Bernsteinsäureanhydrid und Toluol, feine Blättchen und ln, ll. in Ä., Bzl., verd. A., unl. in CS_2, Smp. 127°. *Methylester*, , weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 43°. *Amid*, weiße, bläulich nmernde Blättchen, schm. bei 160° unter Blaufärbung. *Tolylpyrid-on*, mittels Hydrazinsulfats und NaOH, lange Blättchen, Smp. 147°. *rür*, rote, harzige, nicht kristallisierende Masse, ll. in Bzl. *Propio-ondicarbonsäure*, $C_2H_4(-COC_6H_4COOH, -COOH)$, durch Oxydation Toluylpropionsäure in sehr verd., wäss. Lsg. mit $KMnO_4$ auf dem erbade, voluminöse, flockige Masse, ll. in verd. A., sintert bei 246° nmen, ohne zu schm. *Ba-Salz*, weiße Kristallwarzen. *Ag-Salz*,

[1]) Ann. Chem. 312, 110—117.

weiße, ziemlich lichtbeständige Kristalle. Bei der Einw. v Succinylchlorid in Toluollsg. entsteht ein Gemisch von Su und Ditolylsuccinid. *Succitolylketon*, $C_2H_4(COC_6H_4CH_3)_2$, fa begrenzte, hexagonale Nadeln aus verd. A., unl. in W., sch Smp. 161°, gibt bei der Oxydation mit CrO_3 die beiden (–$COC_6H_4CH_3$, –COC_6H_4COOH) und C_2H_4(–COC_6H_4COOH *der Monocarbonsäure*, in sd. W. schwer l., kleine Kristalle. *Dicarbonsäure*, weißer, lichtbeständiger Niederschlag. *D*

C_2H_4[–C(–$C_6H_4CH_3$, –$C_6H_4CH_3$, –O)–CO], glänzende, schw glimmerartige, hexagonale Blättchen, Smp. 156 bis 157°. stallisiert aus sd. W. *Ba-Salz*, lange, weiße Nadeln von Aussehen aus sd. W.

T. Klobb. Synthese der α-Methyl-β-benzoylpropionsä methylbutanonsäure[1]). — Vf. erhielt die *α-Methyl-β-benzoyl (Phenylmethylbutanonsäure)*, C_6H_5–CO–CH_2–CH(CH_3)-C Einw. von Brenzweinsäureanhydrid auf Bzl. in Ggw. von Al förmig gruppierte Nadeln, ziemlich l. in sd. W., Smp. 135 ist identisch mit der vom Vf.[2]) durch Zers. des Methylp essigsäureesters mit KOH früher erhaltenen Säure.

T. Klobb. Einwirkung von Phenylisocyanat und vo einige γ-Ketonsäuren[3]). — Vf. erhielt beim Erhitzen der *säure*, CH_3–C_6H_4–CO–CH_2–CH_2–COOH, mit Phenylisocya neben dem *Anilid* der Säure, weiße, perlmutterglänzende Blä 147°, als Hauptprod. die dem Pyrrolon, $C_{17}H_{15}NO$, *pol* $C_{34}H_{30}N_2O_2$, goldgelbe Nadeln, Smp. 204°. Beim Erhitzen d *butanonsäure*, C_6H_5–CO–CH_2–C$(C_6H_5)_2$COOH, mit 2 Mo cyanat auf 100° entstand neben dem Carbanilid das scho

und Klingemann[4]) beschriebene *Triphenylbutenolid*, C_6 $(C_6H_5)_2$–CO–O. Das *1,3,3,5-Tetraphenylpyrrolon*, C_6H_5–C=

–CO–NC_6H_5, wurde durch 6stündiges Erhitzen der Säur im geschlossenen Rohre auf 180 bis 200° erhalten, klin 1 Mol. Kristallbzl. enthaltende Prismen aus Bzl. oder kli bzw. hexagonale Kristalle aus A., Smp. 133 bis 134° bzw. Die *Diphenacylessigsäure*, $(C_6H_5$–CO–$CH_2)_2$CH–COOH, Erhitzen mit Phenylisocyanat das *Lacton*, $C_{18}H_{14}O_3$, Smp kein Anilid oder Pyrrolon. Das *1,5-Diphenyl-3-phenacylpy*

–C=CH–CH(–CO–NC_6H_5, –CH_2–CO–C_6H_5), wurde durch von Anilin auf die Säure erhalten, Smp. 140°. Manchmal e ein rot gefärbtes *Polymeres* desselben, $C_{48}H_{38}N_2O_4$, welch kristallisieren aus A. teilweise in eine farblose Verb. vo überging. Aus diesen Versuchen schließt Vf., daß manche γ- sich unter dem Einflusse des Phenylisocyanats in Säureanhy und Pyrrolone umwandeln. Ist das Säureanhydrid ein Lacto

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 511—512. — [2]) Daselbst [3] 1 1897, S. 2046. — [3]) Compt. rend. 130, 1254—1256; Bull. soc. 520—529. — [4]) JB. f. 1890, S. 1348.

lbe nicht weiter mit dem Carbanilid. Man muß dann Anilin zu nehmen, um das Pyrrolon zu erhalten. Enthalten die γ-Keton-n zwei nicht substituierte CH_2-Gruppen, so bilden sich außerdem gefärbte Polymere der Pyrrolone, oder richtiger Körper, welche 2 Moll. Anilid durch Austritt von 2 Moll. W. entstehen. *Wt.*

Johannes Thiele. Über Kondensationsprodukte des Indens und rens [1]). — Vf. stellte gemeinsam mit Franz Henle Kondensations-l. des Indens und Fluorens mit Oxalester, Ameisensäureester und ldehyd dar. *Indenoxalester*, $C_{13}H_{12}O_3$, aus Inden mit Oxalester Na in absolut alkoh. Lsg., nadelige, orangerote Aggregate aus in, ll. in den organischen Solventien außer P.Ä., unl. in W., Smp. Er kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in saurer sowie alkalischer mit intensiv orange bis roter Farbe. *Indenoxalsäure*, orangeroter rschlag. Bei der Einw. von Ameisensäureester auf Inden in Ggw. Na-Äthylat entsteht wahrscheinlich *Formylinden*. *Fluorenoxalester*, $_{14}O_3$, aus Fluoren und Oxalester in Ggw. von Na-Äthylat. *Benzal-n (Phenyldiphenyläthen)*, $(C_6H_4-, C_6H_4-)C=CH-C_6H_5$, aus Fluoren Benzaldehyd in Ggw. von Na-Äthylat, glänzende, fast weiße Blätt-ll. in den organischen Solventien, Smp. 76°. *Wt.*

Wilhelm Wislicenus. Über Fluoren- und Indenoxalester [2]). — tellte den *Fluorenoxalester* durch Einw. von Oxalester und Na-lat auf Fluoren in Bzl.-Lsg. dar. In analoger Weise wurde auch *ndenoxalester* erhalten. *Fluorenoxalester*, $C_{17}H_{14}O_3$, glänzende, in-gelb gefärbte Nädelchen, sll. in den organischen Solventien mit ahme von P. Ä., Smp. 74 bis 76°, gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ iefrote Färbung. *Cu-Verb.*, gelbbraune Fällung. *Ni-Verb.*, zeisig-, amorphe Fällung. *Hg-Verb.*, kristallinische Masse. *Phenylhydr-* gelbe Kriställchen, Smp. 150 bis 151°. Seine Lsg. in konz. H_2SO_4 durch $FeCl_3$ erst rot, dann violett, durch $K_2Cr_2O_7$ erst rot, dann t und schließlich grün gefärbt. *Fluorenoxalsäure*, gelbe, glänzende en aus Eisessig, Smp. 159 bis 160°. *Indenoxalester*, kristallinischer, r, bei ungefähr 80° schm. Niederschlag, gibt in alkoh. Lsg. mit eine rote Färbung. *Wt.*

H. Limpricht. Über die p-Toluyl-p-benzoësäure und pp-Benzo-ndicarbonsäure [3]). — Vf. hat die schon bekannte *p-Toluyl-p-benzoë-* und *pp-Benzophenondicarbonsäure* einer näheren Untersuchung worfen. *p-Toluyl-p-benzoësäure*, $CO(-C_6H_4CH_3, -C_6H_4COOH)$, aus durch Einw. von $AlCl_3$ auf eine Lsg. von $COCl_2$ in Toluol ge-enen *pp-Ditolylketon* (schöne, weiße, rhombische, bei 95° schm. n) durch Überführung in das bei 62° schm. Dimethylbenzhydrol Oxydation desselben in Eisessiglsg. mit CrO_3, wurde schon von s Weiler [4]) 1875 neben Benzophenondicarbonsäure bei der Oxy-n des Dimethylphenylmethans erhalten, weiße, stark seideglänzende, pig-blätterige Aggregate aus verd. A., ll. in verd. A., Aceton, Eis-schwer l. in Ä., Bzl. und sd. W., Smp. 228°. *Ba-Salz*, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba$, se, haarförmige Nadeln aus sd. W. *Ag-Salz*, in W. fast unl.

[1]) Ber. 33, 851—853. — [2]) Daselbst, S. 771—773. — [3]) Ann. Chem. 312, 3. — [4]) Ber. 7, 1181; vgl. JB. f. 1874, S. 425.

weißer, amorpher Niederschlag. *Methylester*, lange, feine 126°. *Ca-Salz der Sulfosäure*, schwach gelblich gefärbte, Kristalle. *Chlorür*, weiße, derbe Kristalldrusen, Smp. 110°. flache Prismen aus verd. A., Smp. 196°. *Phenylditolyldiketo* $-CH_3, -C_6H_4COC_6H_4CH_3$), aus dem Chlorür mit $AlCl_3$, Blättchen aus verd. A., wasserklare, sechsseitige, wahrsch bische Tafeln aus Aceton, schwer l. in Ä., etwas leichter in Aceton, sll. in Bzl. und Eisessig, Smp. 188°. *Toluylcarbin* $CH(OH)(-C_6H_4-CH_3, -C_6H_4-COOH) . {}^1/_2 H_2O$, aus der säure in NH_3-Lsg. mit Zn-Staub, farblose, dem trikline gehörende Blättchen und Säulen aus sd. W., ll. in verd. A Eisessig, schwer l. in Bzl., Smp. 161,5°. *Ag-Salz*, weißer, k Niederschlag. *pp-Benzophenondicarbonsäure*, $CO(-C_6H_4-C$ sich neben der Toluylbenzoësäure, und beide Säuren wer ihrer K-Salze getrennt, weißes, kristallinisches Pulver, seh verd. A., Ä., Bzl., leichter in Eisessig, sublimiert unverän strome, schm. über 360°. *Ag-Salz*, sehr feiner, weißer *Methylester*, weiße Blättchen aus Aceton, Smp. 224°. *Chl* gelbliche, säulenförmige Kristalle des rhombischen System *Amid*, feine, weiße Nadeln aus sd. W., schm. über 300°. *p dicarbonsäure*, $CH(OH)(C_6H_4COOH)_2$, aus der Benzophenon mit Zn-Staub und NH_3, kleine, farblose Nadeln aus sd. W A., Ä., Toluol, schwer l. in sd. W., Smp. 286° unter Zers.

H. Limpricht und O. Wiegand. Über die p-Tolu säure[1]). — Vff. berichteten über einige durch Wasserab *p-Toluyl-o-benzoësäure*, $C_6H_4(-CO-C_6H_4CH_3, -COOH)$, s Verbb. *β-Methylanthrachinon*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_3-CH$ reiner, konz. H_2SO_4 auf die Säure, weiße Nadeln, Smp.

β-Methylanthracen, $C_6H_4(-CH-, -CH-)C_6H_3CH_3$, aus dem mit Zn-Staub und NH_3, weiße Kristallschuppen, Smp. 207 *chinoncarbonsäure*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_3COOH$, durch Anthrachinons mit mäßig verd. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, büsch einigte Nadeln, Smp. 288 bis 289°. Beim Erhitzen der p-To säure auf 260° und ebenso beim Erhitzen ihres Chlorürs, v Erwärmen der Säure mit $POCl_3$ und Eisessig entstehen Pro Austritt von W. aus mehreren Moll. der Toluylbenzoësäure aus mehreren Moll. des Chlorürs entstanden sind.

H. Limpricht. Über das Tolylphtalid[2]). — Vf. stellte

Gresly[3]) zuerst erhaltene *Tolylphtalid*, $C_6H_4[-CH(-C_6H_4C$ durch Kochen einer Lsg. von Toluylbenzoësäure in übersch mit Zn-Staub dar. Als Nebenprod. erhält man noch *Methy säure*, $CH_2(-C_6H_4CH_3, -C_6H_4COOH)$, vom Smp. 133°. In sich das *Tolylphtalid* unter Umwandlung in die *Säure* C_6H_4- $-C_6H_4CH_3), -COOH]$, die sich aber nicht isolieren läßt. mit Zn-Staub und NH_3 geht es unter Aufnahme von 2 H-A Methylbenzylbenzoësäure über, und bei der Oxydation mit

---

[1]) Ann. Chem. **311**, 178—193. — [2]) Daselbst **314**, 251— selbst **234**, 235; JB. f. 1886, S. 1526.

e nach der Menge des angewandten $KMnO_4$ entweder Toluylbenzoë-re oder Benzophenondicarbonsäure vom Smp. 235°. Brom gibt ein nenge mehrerer Br-Substitutionsprodd., und bei der Einw. von PCl_5 das Tolylphtalid entsteht wahrscheinlich der *Körper* C_6H_4 [—CH $_6H_4CH_3$, —O), —CCl_2]. Daneben wurde noch ein bernsteingelbes Öl lten, welches, in Bzl.-Lsg. mit $AlCl_3$ behandelt, *Tolyldiphenylmethan-bonsäure*, C_6H_4[—C(—H, —C_6H_5, —$C_6H_4CH_3$), —COOH], lieferte. Mit z. H_2SO_4 gibt Tolylphtalid keine der Anthrachinongruppe angehörende b., sondern eine Sulfosäure, mit konz. HNO_3 eine Mono- und eine itroverb. *Tolylphtalid*, zollange, flache, farblose Nadeln, unl. in sd. ll. in sd. verd. A., wl. in kaltem verd. A., ziemlich ll. in Ä., ll. in , CS_2, CCl_4, Smp. 129°. *Mononitrotolylphtalid*, C_6H_4[—CH(—C_6H_3 $_2$]CH_3, —O), CO], kleine, schwach gelbliche Nadeln und Blättchen, . 137°. *Amidotolylphtalid*, weiße, vierseitige, rhombische Tafeln, ll. erd. A., wl. in Ä., Smp. 144°. *HCl-Salz*, $C_{15}H_{11}(NH_2)O_2 . HCl$, lange, e Nadeln, ziemlich ll. in W. und verd. A., zers. sich bei 205°. *HNO_3-*, sehr feine, lange Nadeln aus W. *Trinitrotolylphtalid*, $C_{15}H_9(NO_2)_3O_2$, ße, mikroskopische Blättchen aus Aceton, kaum l. in Ä., schwer l. in , ll. in Nitrobenzol, Smp. 215°. *Wt.*

Marussia Bakunin. Über die Oxyphenylzimtsäure [1]). — Vf. er- bei der Einw. von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf das Salz der Oxyphenylessigsäure die schon von Oglialoro [2]) beschriebene *phenylzimtsäure* und daneben noch *Zimtsäure*. Die von Vande-de [3]) auf diesem Wege gewonnene Oxyphenylzimtsäure vom Smp. 120° es sich als ein Gemisch obiger beiden Säuren, ihre angeblichen Deri-, ein Anilinsalz und eine Phenoxyhydrozimtsäure, als solche der vom erhaltenen Oxyphenylzimtsäure und der von ihm erwähnte Phenyl-r vom Smp. 74° als solcher der Zimtsäure. *Oxyphenylzimtsäure*, $H_{12}O_3$, Smp. 181 bis 182°. *Ba-Salz*, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba$, feine, weiße, glänzende Nadeln mit 2 Moll. Kristallwasser oder glasglänzende, natische Kristalle mit 10 Moll. Kristallwasser. *Anilinsalz*, $C_{15}H_{12}O_3$ $I_2C_6H_5$, weiße, durchsichtige, nadelförmige Prismen, Smp. 136 bis . *Methylester*, $C_{16}H_{14}O_3$, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte eln, Smp. 60 bis 61°. *Phenylester*, $C_{21}H_{16}O_3$, weiße, perlmutter-zende Blättchen, Smp. 107 bis 108°. *Phenoxyhydrozimtsäure*, lange, e Nadeln, Smp. 69 bis 70°. *Wt.*

E. C. Severin. Über die Dichlorphtalsäuren. Kondensations-lukte [4]). — Vf. stellte aus dem Anhydrid der von Le Royer [5]) schon hriebenen *Dichlorphtalsäure*, (1:2:3:4 = COOH:COOH:Cl:Cl), folgende b. dar. *Dichlorphtalsäureanhydrid*, l. in Bzl., CS_2, wl. in A., Ä. und em W., Smp. 183 bis 185°. *Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $_2Cl_2$[—$COC_6H_4N(CH_3)_2$, —COOH], mit Dimethylanilin in Ggw. von l_3, gelbe Blättchen, ll. in Ä., Bzl., wl. in W., Smp. 222°, gibt mit gsäureanhydrid das *gemischte Anhydrid*, $C_6H_2Cl_2$[—$COC_6H_4N(CH_3)_2$,)—O—$COCH_3$], große, monokline Prismen, unl. in W., ll. in Bzl., Chlf.,

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 370—377. — [2]) JB. f. 1880, S. 875. — [3]) Belg. l. Bull. [3] 33, 221; JB. f. 1897, S. 2042. — [4]) Compt. rend. 130, 723—725; soc. chim. [3] 23, 374—382. — [5]) Ann. Chem. 238, 350; JB. f. 1887, S. 2022.

Smp. 170°. *Methylester*, $C_6H_2Cl_2[-COC_6H_4N(CH_3)_2, -COO$ kline Prismen, l. in A., Ä., Bzl., Smp. 160°. ***Äthylester***, Nadeln oder große, monokline, Kristallbenzol enthaltende Kr 156°. *Nitrosoverb.*, $C_6H_2Cl_2[-COC_6H_3(NO)N(CH_3)_2, -CO$ 1 Mol. Kristallalkohol enthaltende Blättchen, Smp. 165°. *methylamidobenzylbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ durch Reduktion mit Zn und HCl, feine, weiße Nadeln, Smp

E. C. Severin. Kondensationsprodukte des Dichlo anhydrids mit Diäthylanilin [1]). — Vf. erhielt bei der Einw. anilin auf Dichlorphtalsäureanhydrid in Ggw. von $AlCl_3$ und von CS_2 die *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2$ $(C_2H_5)_2, -COOH]$, in feinen, glänzenden Blättchen, Smp. 18 *Methylester*, warzenförmig gruppierte, feine, Kristallbenzol Nadeln, Smp. 152°. *Äthylester*, gelbe, Kristallalkohol enthalte sehr wl. in A., ziemlich l. in Bzl, Smp. 145°. ***Gemischtes Anh*** *chlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure und* ***Essigsäure***, $C_6H_2Cl_2$ $(C_2H_5)_2-CO-O-COCH_3]$, weiße Blättchen, Smp. 130°. *Di amidobenzoylbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2, -COO$ und HCl in Eisessiglsg., weiße Nadeln aus Methylalkohol, *Dichlordimethylamidoanthrachinon*, $C_6H_2Cl_2(-CO-, -CO-)C$ durch $2^1/_2$- bis 3stündiges Erhitzen der Dichlordimethyla benzoësäure mit H_2SO_4 von 66° auf 92°, warzenförmig grup bronzerote Nadeln aus Essigsäure, rote, glänzende Blättch unl. in A., Ä., Smp. 188°. *Dichlordiäthylamidoanthrachin* $(-CO-, -CO-)C_6H_3N(C_2H_5)$, aus Dichlordiäthylamidobenzyl Smp. 175°. Die direkte Kondensation der Dialkylamidobe säuren läßt sich nicht ausführen.

H. Limpricht. Über die o-Xylolphtaloylsäure und phtalsäure [2]). — Vf. berichtete über die ***o-Xylolphtaloylsä*** *Phtaloylphtalsäure* und einige Derivate derselben. ***o-Xylolp*** $C_6H_4[-CO-C_6H_3(CH_3)_2, COOH]$, durch Einw. von $AlCl_3$ auf von Phtalsäureanhydrid, o-Xylol und CS_2, ziemlich große, fa förmig gruppierte Nadeln und dünne, monokline Tafeln a Smp. 162°. *Chlorid*, dünne, farblose Blättchen aus Bzl. od 113 bis 114°. *o-Xylolphtaloylacetanhydrid*, $C_6H_4[-CO-C_6H_3$ $-O-CO-CH_3]$, gut ausgebildete, 2 bis 3 mm lange, säulenförmig Kristalle, Smp. 102°. *o-Xyloltolylphtalid*, $C_6H_4[-C(-C_6H$ $[CH_3]_2, -O), -CO]$, durch Einw. von $AlCl_3$ auf das Chlorid wasserklare, monokline Prismen, ll. in A., CS_2, Chlf., sch Bzl., unl. in Ligroin. *o-Xylylphtalid*, $C_6H_4[-CH(-C_6H_3[CH_3]$ durch Reduktion der Xylylphtaloylsäure, kleine, weiße Nad A., ll. in Bzl. und verd. A., schwer l. in CS_2, unl. in Ä., *o-Dimethyl-o-benzylbenzoësäure*, $C_6H_4[-CH_2C_6H_3(CH_3)_2, -C$ 8stündiges Erhitzen der Xylolphtaloylsäure mit Zn-Stau NH_3, wasserklare, stark lichtbrechende Kristalle, ll. in kal und in sd. Ä., Bzl., Chlf. und CS_2, unl. in P.Ä., Smp. 134

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 686—693. — [2]) Ann. Chem. 31

H_5O_2Ag, weißer, amorpher Niederschlag. *o-Dimethylanthranol*, C_6H_4 (OH–, –CH–) $C_6H_2(CH_3)_2$, aus der Dimethylbenzoësäure mit konz. SO_4, kleine, gelbe Nadeln, ll. in Ä., Chlf., schwer l. in Bzl., Smp. 149°. *imethylanthrachinon*, $C_6H_4(-CO-,-CO-)C_6H_2(CH_3)_2$, durch Oxydation Anthranols mit CrO_3, winzige, gelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 200°. *aloylphtalsäure*, $C_6H_4[-CO-C_6H_3(COOH)_2,-COOH].H_2O$, durch Oxyon der o-Xylolphtaloylsäure in alkalischer Lsg. mit $KMnO_4$, feines stallpulver, sll. in verd. A. und Aceton, schwer l. in Ä., Bzl., CS_2, $_4$, Smp. 189°. *NH_4-Salz*, $C_{13}H_7(COONH_4)_3$, zähe, an der Luft zerliche Masse. *Ba-Salz*, $[C_{13}H_7(COO)_3]_2Ba_3.8H_2O$, zu Warzen vergte, kleine, spitze Nadeln, ll. in sd. W. *Ag-Salz*, $C_{13}H_7(COOAg)_3$ O, weißer Niederschlag. *Methylester*, zähe, nicht kristallisierende se. *Chlorid*, $C_6H_4[-CO-C_6H_3(COCl)_2,-COOH]$, feste, amorphe Masse, . 73°. *Anhydrid*, weiße Kristallgruppen aus Bzl., Smp. 175°, ent- noch eine Carbonylgruppe. *Ag-Salz*, weißer, amorpher Niederschlag. *d*, mikroskopische, gelbe Kristalle aus verd. A., Smp. unscharf 240°. *aloyltoluylbenzoësäure*, $C_6H_4[-COC_6H_3(-CO-C_6H_4CH_3,-COOH)$, OOH], aus dem Anhydrid in Toluollsg. mit $AlCl_3$, rötlicher, amorpher, 86° sich zers. Niederschlag. *Ag-Salz*, $C_{23}H_{14}O_6Ag_2$, weißer, amorpher derschlag. *Ba-Salz*, $C_{23}H_{14}O_6Ba$, kristallinischer Niederschlag. *Wt.*

Paul Goldberg. Über einige Abkömmlinge des o-Xylalphtalids[1]). Vf. beschrieb einige von ihm dargestellte Derivate des *o-Xylalalids*[2]). *o-Xylalphtaliddinitrür*, $C_{16}H_{12}N_2O_6$, mittels NO_2, schöne stalle, Smp. unter Zers. 158 bis 159°. *Nitro-o-xylalphtalid*, $C_{16}H_{11}NO_4$, dem Dinitrür beim Erwärmen, schöne, citronengelbe Kristalle, Smp. bis 169°. *Na-Salz*, $C_{16}H_{11}NNa_2O_5.2H_2O$, weiße Kristalle. *o-Tolyltohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CH-C_7H_7$, mittels Na-Methylats, schöne, lichweiße Kristalle, Smp. 179 bis 180°. *Dioxim*, $C_{16}H_{12}(NOH)_2$, . 212°. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{12}O{=}N_2HC_6H_5$, gelbe Kristalle, Smp. bis 174°. *Methyl-o-tolyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)C_7H_7$, els Na-Methylat und Jodmethyl, schöne, gelbe Kristalle, Smp. 149°. *yl-o-tolyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(C_2H_5)C_7H_7$, goldgelbe, glänzende tchen aus absolutem A., Smp. 179°. *Benzyl-o-tolyldiketohydrinden*, $_4(CO)_2C(C_7H_7)_2$, gelbe Kristalle, Smp. 179°. *Benzoyl-o-tolyldiketorinden*, $C_6H_4(CO)_2C(COC_6H_5)C_7H_7$, schöne Kristalle, Smp. 181°. *olylbromdiketohydrinden*, $C_{16}H_{11}O_2Br$, mittels Br in Chlf.-Lsg., gelbe stalle aus Alkohol, Smp. 171 bis 172°. *Tolyldichlordiketohydrinden*, $H_{10}Cl_2O_2$, mittels Cl-Gas, gelblichweiße Kristalle aus A., Smp. 125,5°. *onitro-o-tolyldiketohydrinden*, $C_{16}H_{11}(NO_2)O_2$, mittels NO_2, weiße stalle, Smp. 131°. *Dinitro-o-tolyldiketohydrinden*, $C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_2$, els rauchender HNO_3, Smp. 159 bis 160°. *Cyan-o-xylalphtalid*, $H_{11}NO_2$, durch Kondensation von o-Tolylessigsäurecyanid mit Phtaleanhydrid, Smp. 191 bis 192°. *o-Tolylessigsäurethiamid*, $C_7H_7-CH_2$ $S-NH_2$, durch Erhitzen von o-Tolylessigsäurecyanid mit alkoh. vefelammonium im geschlossenen Rohre auf 100°, Smp. 115°, verdelt sich beim Kochen mit Äthylenbromid in *μ-o-Xylylthiazolin*, $_4(-S-,-N{=})C-C_8H_9$, ölige Fl. *Pikrat*, $C_{11}H_{13}NS(C_6H_3N_3O_7)$, Smp.

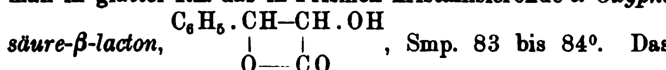
[1]) Ber. 33, 2818—2824. — [2]) F. Bethmann, Ber. 32, 1104; JB. f. 1899, 93.

154 bis 155°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{13}NS)_2 . H_2PtCl_6$, schöne stalle, Smp. 191°. *α-Methyl-μ-o-xylylthiazolin*, C_8H_8(–S–, –I durch Einw. des HBr-Salzes des β-Brompropylamins auf o-T amid, gelbes, stark nach Coniin riechendes Öl. *Pikrat*, $(C_6H_3N_3O_7)$, Smp. 126°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{12}H_{15}NS)_2 . H_2Pt$ kristallinischer Niederschlag, Smp. 156 bis 157°.

S. Gabriel und J. Colman. Notiz über Naphtoylbe — Vff. teilen mit, daß die von ihnen für diese Säure aufge stitutionsformel schon in derselben Weise in einer Arbeit von C „Über Synthese des Chrysoketons usw.", gegeben ist.

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Hugo Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Dars α-Oxyphenylpropionsäure-β-lacton. [D. R.-P. Nr. 107 228] [3] Einw. von unterbromiger Säure (aus Bromlauge mit einer Säure, z. B. Borsäure) auf Zimtsäure und weitere Einw. von A man in glatter Rk. das in Prismen kristallisierende *α-Oxyph*



säure-β-lacton, , Smp. 83 bis 84°. Das zur Darst. des für Parfümeriezwecke wichtigen Phenyla dienen.

W. Braren und E. Buchner. Synthese einer gesä cyklischen Dicarbonsäure [4]). — Vff. erhielten durch 16- bis Erhitzen des Δ'-Tetrahydrobenzoësäureesters von Aschan essigester auf 110 bis 120° als Rk.-Prod. eine Dicarbonsäur bicyklischen Ringsystems, welches A. v. Baeyer [5]) als Mutters Carons erwiesen hat und welches auch der Pseudophenyl zugrunde liegt. Um nun dieser Kombination von Trime Cyklohexan einen Namen zu geben, schlagen Vff. für den dem Caron zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff den Nam vor, woraus sich für jene Muttersubstanz, welche die *gen* gruppen und die 3-Methylgruppen des Carons nicht enthält „*Nor-Caran*" ergibt. Die Pseudophenylessigsäure ist demnac als „*Norcaradiëncarbonsäure*", das obige Rk.-Prod. als *1,* *dicarbonsäure* zu bezeichnen. *1,2-Norcarandicarbonsäure* $C_7H_{10}(COOC_2H_5)_2$, etwas gelbliches Öl, Sdp.$_{18}$ 159 bis 160 *Norcarandicarbonsäure*, $C_7H_{10}(COOH)_2$, aus dem Ester KOH, rhombenähnliche Kristalle, ll. in W., A., Ä., schwer l. Ligroin, Smp. 152 bis 153°, wird von $KMnO_4$ in sodaalka nicht angegriffen. *cis-1,2-Norcarandicarbonsäureanhydrid*, C durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid, farblose Blättch ll. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 85 bis 87°.

G. Massol. Thermische Untersuchung der Protocatech Dioxybenzoësäure. Einfluß der Phenolhydroxyle [7]). — W

---

[1]) Ber. 33, 719. — [2]) Ber. 29, 826; vgl. JB. f. 1896, S. 1427. — 21, 155. — [4]) Ber. 33, 3453—3456. — [5]) Ber. 29, 6 u. 2766; S. 1543 u. 1564. — [6]) Buchner, Ber. 29, 108; JB. f. 1896, [7]) Bull. soc. chim. [3] 23, 331—333.

wärme des benzoësauren Natriums + 17,40 Cal. beträgt, fand elbe des *protocatechusauren (dioxybenzoësauren) Natriums* zu Cal. Er schließt aus dieser Tatsache, daß der Eintritt der lydroxylgruppen in die Benzoësäure die Carboxylgruppe nur beeinflußt, daß die Bildungswärme des Na-Salzes sich um erhöht, daß die beiden Hydroxylgruppen sich in Meta- und llung befinden müssen, weil die Bildungswärme sich um 2 Cal. öhen müssen, wenn eins der beiden Phenylhydroxyle die Ortho- einnehme. *Wt.*

nri Imbert. Über die acidimetrische Bestimmung der Proto- iure[1]). — Vf. hat seine früher ausgesprochene Ansicht bestätigt , daß bei der Titrierung unter Anwendung von Phenolphtaleïn ator die *Protocatechusäure* sich deutlich wie eine einbasische rhält. *Wt.*

Ludewig. Zur Kenntnis der Brenzkatechinessigsäure[2]). — e *Brenzkatechinessigsäure* und Derivate derselben dar. *Brenz- ssigsäure*, $C_6H_4(-OH, -OCH_2COOH)$, durch Einw. von Mono- gsäure auf Brenzkatechin in Ggw. von Alkali, derbe Prismen feine, rhombische Blättchen aus W., ll. in A., Ä. und sd. W., in kaltem W., Bzl., fast unl. in Chlf., P.Ä., Smp. 131°, gibt Lsg. mit $FeCl_3$ eine tiefblaue Färbung und geht beim Erhitzen Smp. in das *Lacton*, $C_6H_4(-O-CH_2, -O-CO)$, über, derbe aus Ä., ll. in A., Ä., sd. Bzl., unl. in W., Smp. 54°, Sdp. 242°. $C_8H_7O_4K$, farblose, dünne Prismen, ll. in W. *Na-Salz*, $C_8H_7O_4Na$ adratische Kriställchen. *NH_4-Salz*, $C_8H_{11}NO_4$, rötlich glänzende nen, sll. in W., Smp. 186°. *Ca-Salz*, $C_{16}H_{14}O_8Ca$, kleine, farb- nen. *Ba-Salz*, $C_{16}H_{14}O_8Ba . H_2O$, kleine, quadratische Kristalle. $C_8H_6O_4Pb$, weißer Niederschlag. *Methylester*, $C_6H_4(-OH,$ $OOCH_3)$, farblose, ölige, stark lichtbrechende Fl., l. in A., Ä., stark hygroskopisch und geht durch Aufnahme von W. in einen örper über. *Äthylester*, weiße Täfelchen aus Ligroin, l. in A., Ligroin, unl. in W., Smp. 53°. *Acetylbrenzkatechinessigsäure*, $COCH_3, -OCH_2COOH)$, mittels Acetylchlorids, kleine, weiße n aus Bzl., l. in A., Ä., Bzl., unl. in P.Ä., Smp. 110°. *Brenz- cetamid*, $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONH_2) . H_2O$, durch Einleiten von lie äth. Lsg. des Lactons, farblose, derbe Prismen, Smp. 108°, wasserfreien Zustande bei 130°. *Anilinsalz*, $C_6H_4(-OH,$ $OONH_3C_6H_5)$, glänzende Blättchen, ll. in W., A., schwer l. in n Bzl., Smp. 125°. *Anilid*, $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONHC_6H_5)$, Lacton in äth. Lsg. mit Anilin, lange, seideglänzende, weiße l. in A. und sd. Bzl., schwer l. in Ä., unl. in W., P.Ä., Smp. p. 250°. *Acetylverb.*, $C_6H_4(-OCOCH_3, -OCH_2CONHC_6H_5)$, cetylchlorids, feine, weiße Nädelchen aus Bzl., Smp. 105°. *erb.*, $C_6H_4(OCOC_6H_5, -OCH_2CONHC_6H_5)$, lange, weiße Nadeln, Ä., Bzl., unl. in W., Smp. 117°. *p-Toluidinsalz*, $C_6H_4(-OH,$ $OONH_3C_6H_4CH_3)$, perlmutterglänzende, große Blättchen, l. in W., l. in Ä., Smp. 75°. *p-Toluidid*, $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONHC_6H_4CH_3)$,

ull. soc. chim. [3] 23, 832—834. — [2]) J. pr. Chem. [2] 61, 345—380.

weiße Blättchen, l. in A., Bzl., Smp. 147°. *o-Toluidid*, weiß
l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., Smp. 105°, Sdp. 220°. *Methyl*
($-OH, -OCH_2CONCH_3C_6H_5$), große, farblose, anscheinend
Kristalle, l. in A., Bzl., schwer l. in Ä., unl. in P.Ä., W
Piperidid, $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONC_5H_{10})$, große, farblose,
Kristalle, ll. in A., Bzl., schwer l. in Ä., unl. in W., Smp. 9
hydrazid, $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONHNHC_6H_5)$, weiße, glän
chen, l. in A., Bzl., wl. in Chlf., unl. in W., Ä., P.Ä., Sm
nitrobrenzkatechinessigsäure-Äthylester, $C_{10}H_{10}N_2O_8.H_2O$,
von HNO_3 auf die Säure in alkoh. Lsg., weiße, glänzend
l. in A., schwer l. in Ä., Bzl. und W., unl. in P.Ä., Smp. 8
brenzkatechinessigsäure, durch Einw. von HNO_3 auf die S
essiglsg., Smp. 147°. *Dinitrobrenzkatechinacetanilid*, C_6H_2(
$-OCH_2CONHC_6H_5$), durch Einw. von HNO_3 auf das Ani
Lsg., gelbe, verfilzte Nädelchen, Smp. 199°. *Mononitrob*
essigsäure, $(NO_2)C_6H_3(-OH, -OCH_2COOH)$, durch Einw.
HNO_3 auf die Säure in Eisessiglsg., weiße, verfilzte Nädelc
und sd. W., schwer l. in Ä., unl. in Bzl., Smp. 183°. *I*
katechinessigsäure, $(NO_2)_2C_6H_2(-OH, -OCH_2COOH).H_2O$,
von 2 Moll. konz. HNO_3 auf die Säure, gelbe, kleine Näde
122° und im wasserfreien Zustande 147°. *Na-Salz*, $C_8H_4N_2$
kanariengelber Niederschlag. *Ca-Salz*, $C_8H_4N_2O_8Ca$, ge
schlag. *Ba-Salz*, orangefarbener Niederschlag. *Monobromb*
essigsäure, $C_6H_3Br(-OH, -OCH_2COOH)$, durch Einw. vo
Säure in äth. Lsg., weiße Nadeln, l. in A., Ä., sd. W., w
W., unl. in P.Ä., Smp. 158°. *Äthylester*, lange, farblose P
A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 48°. *Dibrombrenzkatech*
Äthylester, $C_6H_2Br_2(-OH, -OCH_2COOC_2H_5).{}^1/_2H_2O$, durc
Br auf die Säure in Chlf.-Lsg. und Behandeln des Prod. m
Täfelchen, l. in A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 69° und
freien Zustande 89°. *Dibrombrenzkatechinessigsäure*, dur
des Esters, weißer Körper, l. in A., Ä., sd. W., wl. in Bzl.,
fast unl. in P.Ä. *Lacton*, $C_6H_2Br_2(-OCH_2, -OCO)$, durch
Säure auf 180°, kleine, zu kugeligen Aggregaten verein
Smp. 103°, $Sdp._{140}$ 264°. *Tribrombrenzkatechinessigsäur*
$C_6HBr_3(-OH, -OCH_2COOC_2H_5)$, durch Einw. von Br auf
Chlf.-Suspension in Ggw. von Fe-Feile und Behandeln des I
weiße Blättchen, l. in A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 118
brenzkatechinessigsäure, gelatinöse, nicht kristallisierende M
brombrenzkatechinessigsäure-Äthylester, $C_6Br_4(-OH, -OCH$
durch Einw. von Br auf die Tribromsäure im Druckkolb
und Behandeln des Prod. mit A., feine, weiße Nädelchen, l.
Bzl., schwer l. in kaltem A., P.Ä., unl. in W., Smp. 153°.
brenzkatechinessigsäure, weißes Pulver, l. in A., Ä., sd. Bzl.
Smp. 231°. Na-Salz, lange, verfilzte Nadeln.

H. Gonnermann. Homogentisinsäure, die farbebedinge
dunkler Rübensäfte[1]). — Aus Albuminstoffen bildet sich du

[1]) Pflügers Arch. 82, 289—302; Ref. Chem. Centr. 71, II,

dessen Umwandlungsprodd. bei der Oxydation eine Dunkel- der Pflanzensäfte bedingen. Das Tyrosin zers. sich auch bei heit von O, jedoch viel langsamer als in Ggw. von O. Bei der s Tyrosins durch das Enzym (Tyrosinase) entstehen *Homo-äure, Hydrochinonessigsäure.* Die Bildung dieser Säuren erfolgt lerdings in geringem Maße, in den Blattstielen, sowie im Rüben-d in der Wurzel. Als Vf. verschiedene Pilze auf *Tyrosinase* konnte er sie nur in den Auszügen von Russula emetica nach- *Tr.*

Carter und W. Trevor Lawrence. Die Hydroxyphenoxy-nylendioxyessigsäuren [1]). — Vff. stellten die Mono- und Diessig-ivate der drei Dihydroxybenzole durch Erhitzen der Dinatrium-ybenzole mit Chlor- bzw. Bromessigsäure-Äthylester dar. Die nnenen Mono- und Diessigsäureester wurden durch fraktionierte reinigt und mit alkoh. KOH zu den entsprechenden Säuren Brenzkatechin lieferte nur den Diessigsäureester. Der aus dem inon gewonnene Diessigsäureester erwies sich als kristallinisch, er sich von der Monoessigsäureverb. leicht trennen ließ. Die assen sich aus W. umkristallisieren und zeigen in einigen Fällen ismus. Mit Ausnahme der o-Hydroxyphenoxyessigsäure geben $FeCl_3$ keine Färbung. *o-Hydroxyphenoxyessigsäure-Äthylester*, I_4–O–$CH_2COOC_2H_5$, aus Mononatriumbrenzkatechin und Chlor-r, $Sdp._{20}$ 155 bis 156°. *o-Hydroxyphenoxyessigsäure*, Smp. 152°. *d*, C_6H_4(–O–CH$_2$, –O–CO), Prismen aus P. Ä., Smp. 57°. *Anilid*, 5°. *o-Phenylendioxydiessigsäure-Äthylester*, $C_6H_4(OCH_2COOC_2H_5)_2$, triumbrenzkatechin (1 Mol.) mit Bromessigester (2 Moll.), farb-, $Sdp._{32}$ 230 bis 232°. *o-Phenylendioxydiessigsäure*, C_6H_4 $OOH)_2$, Smp. 178°. *o-Phenylendioxydiacetamid*, $C_6H_4(OCH_2CO$ Nadeln, Smp. 203°. *Anilinsalz*, Smp. 250°. *Anilid*, C_6H_4 $ONHC_6H_5)_2$, Nadeln, Smp. 196°. *m-Hydroxyphenoxyessigsäure*, Dinatriumresorcins, kleine, 1/3 Mol. Kristallwasser enthaltende aus W., Nadeln aus Toluol, Smp. 157 bis 159°. *Ag-Salz*, Nadeln. Smp. 125°. *m-Phenylendioxydiessigsäure-Äthylester*, dickes, Öl, $Sdp._{32}$ 228°, das langsam zu Nadeln erstarrt, Smp. 42°. *ylendioxyessigsäure*, feine Nadeln oder Prismen, Smp. 195°. *lendioxydiacetamid*, Nadeln, Smp. 167°. *Anilinsalz*, Smp. 137°. Prismen, Smp. 169°. *Trinitro-m-phenylendioxyessigsäure*, $(NO_2)_3$ $H_2COOH)_2$, hellgelbe Prismen, Smp. 174°, liefert beim Erhitzen I 2,4,6-Trinitroresorcin. *p-Hydroxyphenoxyessigsäure*, 1/3 Mol. vasser enthaltende Prismen aus W. oder wasserfreie Nadeln aus Smp. 152°. *Anilinsalz*, Smp. 119°. *Anilid*, Prismen aus Bzl., Smp. *Phenylendioxydiessigsäure-Äthylester*, Smp. 72°. *Phenylendioxydi-re*, mikrokristallinisches Pulver, Smp. 251°. *Anilid*, glänzende aus Bzl., Smp. 210°. *Wt.*

Graebe. Über die technische Dichlorphtalsäure [2]). — Vf. wies aß in der technischen Dichlorphtalsäure nicht, wie er früher [3])

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1222—1227. — [2]) Ber. 33, 2019—2023. — [3]) Ber. ; JB. f. 1899, S. 1827.

angenommen hatte, die 3,4-Säure, sondern die *3,6-Dich* enthalten ist. Die Reindarstellung derselben aus der tec chlorphtalsäure gelang vermittelst des sauren Äthyleste identisch mit der von Faust aus dem Chlorid, von Att 1,4-Dichlornaphtalin und von Claus und Philipson aus 2-naphtylamin erhaltenen Säure. *3,6-Dichlorphtalsäure*, C_8 ausgebildete, kristallwasserfreie Tafeln, sll. in W., geht 100° in das Anhydrid über. *Anhydrid*, Smp. 191°. *Saur* $C_6H_2Cl_2(-COOC_2H_5, -COOH)$, sll. in A., ll. in Chlf., wl. in l. in W., Smp. 128 bis 130°.

C. Graebe und S. Gourevitz. Über die 3,6-Dichlor — Vff. wiesen nach, daß die in der technischen Dichlorp Hauptbestandteil enthaltene *Dichlorphtalsäure*, deren Anhyd schm., die beiden Cl-At. in Parastellung enthält, also die *phtalsäure* darstellt, indem sie diese nacheinander in Dich säure, Dichloranilin und p-Dichlorbenzol überführten. *Ammo sauren 3,6-Dichlorphtalsäure-Äthylesters*, $C_6H_2Cl_2(-COOC_2H_5$ ll. in W., wl. in A., kaum l. in Ä. *Neutraler 3,6-Dichl Äthylester*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, Smp. 60°. *3,6-Dichl* $C_{14}H_4NCl_2O_2$, farblose Nadeln aus A., Smp. 191°. *3,6-Dich* $C_6H_2Cl_2(-CO, -CO-)NH$, Nadeln, ll. in sd. A., wl. in kalt 242°. *3,6-Dichloranthranilsäure*, $C_7H_5NCl_2O_2$, ll. in sd. organischen Solventien, wl. in kaltem W., sublimiert in farbl Smp. 142°. *2,5-Dichloranilin*, farblose Kristallmasse, Smp. *verb.*, Smp. 132°. *p-Dichlorbenzol*, $C_6H_4Cl_2$, Smp. 53 bis 5 *benzoësäure*, Nadeln, Smp. 151 bis 153°.

C. Graebe. Über Esterbildung in der Phtalsäureg Vf. zeigte, daß außer den bisher bekannten Ausnahm V. Meyerschen Regel über Esterbildung aromatischer Säure chlor-, Tetrabrom- und Tetrajodphtalsäure, auch die *3,6- säure* eine solche bildet, indem sie, genau wie die vierfa Säure, in der Kälte schon leicht einen sauren Ester bild Ausnahmen von der V. Meyerschen Esterifizierungsregel noch die *3,6-Dichlorbenzoylbenzoësäure* und die schon von schriebene *Tetrachlorbenzoylbenzoësäure*, welche schon in d quantitativ esterifiziert werden. *3,6-Dichlorbenzoylbenzoësäu* $C_6H_2Cl_2(-COC_6H_5, -COOC_2H_5)$, Smp. 85°.

Rud. Wegscheider und Karl Bittner. Untersuc die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasis II. Abhandlung. Über die Veresterung der Brom- und säure [3]). — Vff. stellten die *Bromterephtalsäure* vermittelst meyerschen Rk. aus der Amidoterephtalsäure dar. Bei der derselben mit Methylalkohol und HCl oder H_2SO_4, sowie a hitzen derselben mit Methylalkohol im Einschmelzrohr erh *β-Bromterephtalmethylestersäure*, während die *α-Bromter estersäure* sich bei der Einw. von CH_3J auf das saure K- der Halbverseifung des Neutralesters mit KOH bildete.

---

[1]) Ber. 33, 2023—2026. — [2]) Daselbst, S. 2026—2028. — [3] Ber. 109, IIb, 523—539.

ieren der Amidoterephtalsäure und Kochen der Diazosäure mit ewonnene *Oxyterephtalsäure* lieferte beim Einleiten von HCl in ıethylalkoh. Lsg. den neutralen Ester, dagegen beim Erhitzen der- mit H_2SO_4 die *β-Oxyterephtalmethylestersäure*, welche auch bei albverseifung des neutralen Esters mit KOH und beim Erhitzen)xyterephtalsäure mit Methylalkohol im Einschlußrohr entsteht. en erhält man die *α-Oxyterephtalmethylestersäure* bei der Einw. H_3J auf das saure K-Salz. Der Versuch der Darst. einer Oxy- talsäure vermittelst der Schmittschen Rk. durch Einw. von CO_2 s Na-Salz des m-Oxybenzoësäure-Methylesters gelang nicht. *Brom- talsäure*, $C_8H_5BrO_4$, Smp. 301 bis 303°. *β-Bromterephtalmethyl- iure*, $C_9H_7BrO_4$, seideglänzende, lange, hellgelbe Nadeln, Smp. 164°. *omterephtalmethylestersäure*, seideglänzende, lange, schneeweiße n, Smp. 145°. Beide Säuren sind ll. in A., Ä., Bzl., sd. W. Die re ist in kaltem W. schwerer l. als die *β*-Säure. *Neutraler Brom- talsäure-Methylester*, Smp. 54°. *β-Oxyterephtalmethylestersäure*, $)_5$, feine, weiße Nadeln, Smp. 177°, gibt ebenso wie die freie Säure eCl_3 eine purpurviolette Färbung. *α-Oxyterephtalmethylestersäure*, weiße Nadeln, Smp. 206 bis 208°, gibt mit $FeCl_3$ eine gelbrote ng. Beide Säuren sind in sd. W. leichter l. als die freie Säure, d. Bzl., ll. in A. und Ä. In Chlf. ist die *β*-Säure leichter l. als Säure. *m-Oxybenzoësäure-Methylester*, prachtvolle, rechteckige Blätt- Smp. 69°. *Wt.*

Rud. Wegscheider. Untersuchung über die Veresterung un- etrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. I. Abhandlung. Über resterung der Nitroterephtalsäure I[1]). — Vf. stellte die *Nitrotere- äure* dar durch Einw. eines Gemisches von HNO_3 (1,47) und von $)_7$ auf Terephtalsäure. Der *neutrale Methylester* wurde durch Einw. Iethylalkohol allein oder auch in Ggw. von HCl oder H_2SO_4 auf ure und durch Einw. von CH_3J auf das saure K-Salz erhalten. r wurde der *n-Propylester* gewonnen. Benzylalkohol gab bei der auf Nitroterephtalsäure nicht den erwarteten Nitroterephtalsäure- lester, sondern die Nitroterephtalsäure oxydierte den Benzylalkohol nzaldehyd und es wurde *Amidoterephtalsäure* und deren *Benzylester* en. Schließlich zeigte es sich noch, daß Nitroterephtalsäure durch ol red. wird. *Nitroterephtalsäure*, Smp. 262 bis 263° (unkorr.). s *K-Salz*, $C_8H_4O_6NK.H_2O$, dünne Blättchen, schwer l. in A., unl. eton, Chlf. *Ag-Salz*, $C_8H_3O_6NAg_2$, mikroskopische, unregelmäßig nte Blättchen. *Pb-Salz*, $C_8H_3O_6NPb.3H_2O$, kurze Nadeln. *Neu- Methylester*, Smp. 74 bis 75°, kristallisiert nach Messungen von atsch triklin. *n-Propylester*, $C_{14}H_{17}NO_6$, ziemlich dünnflüssiges, nicht erstarrendes Öl, $Sdp._{18}$ 228 bis 230° (korr.). *Amidoterephtal- Benzylester*, $C_{22}H_{19}NO_4$, wawellitartige Nadelbüschel, Smp. 99)1°. *Wt.*

ud. Wegscheider und Alfred Lipschitz. Untersuchungen lie Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. bhandlung. Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure[2]). . erhielten aus der *3-(α-)Nitrophtalsäure* bei der Esterifikation mit

) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 506—522. — [2]) Daselbst, S. 586—611.

Methylalkohol und HCl oder H_2SO_4 die *3-Nitrophtal-β-met*
die *3-Nitrophtal-α-methylestersäure* dagegen bei der Este
Säure mit Methylalkohol im Einschlußrohr, bei der partiell
des Neutralesters, aus dem Anhydrid der Säure mit Methy
bei der Esterifikation des sauren K-Salzes mit CH_3J. Der
wurde aus dem Ag-Salz mit CH_3J gewonnen. Bei der Este
4-(β)-Nitrophtalsäure konnte nur eine der beiden möglicher
erhalten werden. Dieselbe entstand bei der Einw. von HC
methylalkoh. Lsg. der Säure bei gewöhnlicher Temperatur,
tiellen Verseifung des Neutralesters und bei der Esterifikat
mit Methylalkohol im Einschließrohre, des Anhydrids de
Methylalkohol oder Na-Methylat und des sauren K-Salz
Bei der Esterifikation der Säure mit Methylalkohol und HC
in der Wärme entstand stets der neutrale Ester. *3-Nitropl*
estersäure, $C_9H_7NO_6$, Smp. 157 bis 158°. *3-Nitrophtal-α-met*
Smp. 144 bis 145°. Von den Ag-Salzen der beiden Säuren
β-Estersäure kristallinisch, das der α-Estersäure flockig au
sich beim Erhitzen unter Bildung von *m-Nitrobenzoësäu*
3-Nitrophtalsäure-Methylester, $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)_2$, Smp
Neutraler 4-Nitrophtalsäure-Methylester, Smp. 65 bis 66°.
methylestersäure, Smp. 129°.

Julius Katz. Bemerkungen zur quantitativen Bes
Santonins[1]). — Vf. hat die von Thaeter[2]) angegebene
quantitativen Bestimmung des *Santonins* nachgeprüft und d
lich unbrauchbar gefunden. Gegenüber den Angaben von
merkt er noch, daß zum Extrahieren des *Santonins* au
Cinae ein zweistündiges Ausziehen mit Ä. im Soxhlet gen
beim Kochen des Ätherextraktes mit Kalkmilch mehr Harz
werden als bei Anwendung von Barytwasser.

Karl Thaeter. Schlußbemerkungen über die qua
stimmung des Santonins[3]). — Gegenüber der von Katz[4]) aus
Ansicht hält Vf. die Brauchbarkeit seiner Methode zur
Bestimmung des *Santonins* aufrecht und präzisiert sie nochm
maßen: 10 g Flores Cinae werden 12 Stdn. im Soxhlet-
extrahiert, der Extrakt nach dem Verdunsten des Ä. mit
und 300 g W. 1 Std. gekocht, abfiltriert, das Filtrat mit H
schwach sauren Rk. versetzt, bis zur Santoninkristallbild
und mit 100 g Liquor Aluminii acetici versetzt. Die Fl. wir
und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der R
3 g MgO gemischt, mit W. angefeuchtet, wieder zur Trockne
bei 105° getrocknet und mit Ä. 5 Stdn. extrahiert.

Friedrich Russig. Über die Orthocarbonsäuren
β-Hydronaphtochinons und einige Derivate derselben[5]).
nannten Säuren wurden aus den K- bzw. Na-Verbb. der
chinone durch Einw. von CO_2 unter Druck bereitet. Um
naphtochinon, $C_{10}H_6(OH)_2$, zu gelangen, red. Vf. zunächst

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 100—102. — [2]) Daselbst 237, 62
1899, S. 1819. — [3]) Arch. Pharm. 238, 383—387. — [4]) Daselbst
vgl. vorstehendes Referat. — [5]) J. pr. Chem. [2] 62, 30—60.

onsaures Na (Orange I) mit $SnCl_2$ und HCl zu *salzsaurem* *-naphtol*, oxydiert letzteres in schwefelsaurer Lsg. mit $Na_2Cr_2O_7$ *tochinon* (Smp. 125°) und führt das Chinon durch Reduktion und HCl in *α-Hydronaphtochinon* (Smp. 176°) über. Aus drochinon erhält man bei Einw. von alkoh. KOH bzw. NaOH alkoh. Lsg. in einer H-atm. die Alkaliverbb. Das *Dinatrium-* eine hellgelbe, das *Mono-* und *Dikaliumsalz* eine orangerote sse, das *Mononatriumsalz* ein braunes, sprödes Harz. *α-Hydro-* *onmonocarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5(OH)_2.COOH$, entsteht, das staubtrockene Dinatriumsalz mit der 8- bis 10fachen ssiger CO_2 20 bis 30 Stdn. auf 170° im Autoklaven erhitzt. erd. A. kristallisierte Säure bildet farblose, flache, monokline ie sich rasch silber- bis perlgrau färben und beim langsamen unter CO_2-Entw. bei 168° schm. Aus Eisessig erhält man die 1 Mol. Kristalleisessig in monoklinen Nadeln oder Säulen, die in weißes Pulver liefern. Konz. H_2SO_4 löst die Säure mit roter ie in W. suspendierte Säure wird durch $FeCl_3$ erst violett, efärbt, während in der alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ erst eine grüne, blutrote Färbung entsteht. W. fällt aus der blutroten Lsg. nhaltige Flocken, die mit NH_3 $Fe(OH)_3$ und eine tiefrote Lsg. der HCl gelbe, eisenfreie Flocken fällt, die bei 155° sintern 170° schm. (vermutlich *α-Naphtochinon-o-monocarbonsäure*, COOH). Eine *Monoacetyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäure*, $= C_{10}H_5(OH)(OCOCH_3).COOH$, erhält man beim Erhitzen mit Acetylchlorid am Rückflußkühler, farblose, rhombische, unter Gasentw. schm. Blättchen. Wird die Carbonsäure mit eanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, so erhält man das chm. *Diacetyl-α-hydronaphtochinon*, $C_{14}H_{12}O_4$. Wird die α-Hydro- non-o-monocarbonsäure mit CH_3OH und HCl esterifiziert, so er in Soda l. Anteil des Rk.-Prod. aus *Monomethyl-α-hydro-* *oncarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_5(OH)(OCH_3)COOH$, farblose leren alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ grün gefärbt wird, Smp. 178° $_2$-Entw. Die zweite, bei obiger Rk. entstehende, in Soda unl. ist der *Monomethyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäuremethylester*, $= C_{10}H_5(OCH_3)(OH)(COOCH_3)$, farblose, sechsseitige, bei 134° eln, deren alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ prachtvoll grün gefärbt itzt man die methylierte Carbonsäure mit CH_3COCl $^3/_4$ Stde. ußkühler, so entsteht die *Methylacetyl-α-hydronaphtochinon-* *re*, $C_{14}H_{12}O_5 = C_{10}H_5(OCH_3)(OCOCH_3).COOH$, farblose, ver- eln, die bei 172° unter CO_2-Entw. schm. Alkoh. Lsg. wird Cl_3 schwach gelblich gefärbt. *Monoäthyl-α-hydronaphtochinon-* *re*, $C_{13}H_{12}O_4$, dicke Prismen (aus Eisessig), Nadeln (aus A.), ° unter CO_2-Entw. *Äthyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäureäthyl-* $H_{16}O_4$, sechsseitige Säulen, Smp. 98°. Daß in der α-Hydro- noncarbonsäure COOH in *β*-Stellung sich befindet, wird durch lten der Säure gegen Zinnchlorid bewiesen: $C_{10}H_5(OH)_2COOH$ $= C_{10}H_5O_2Cl + CO_2 + 3HCl + 2SnCl_2$. Hierbei entsteht *-naphtochinon*, schwach gelbliche, bei 112° schm. Nadeln. Vf. n auch Gründe für die Stellung der CH_3-Gruppen der Esteri- rodd., sowie für die Stellung der Acetylgruppen der acetylierten

Säuren an: *„Rufikondensation" der α-Hydronaphtochinon-c*
Bei der oben erwähnten, im Autoklaven ausgeführten R
als Nebenprod. in wechselnder Menge ein in Alkalicarbona
Prod. Am meisten erhält man davon, wenn man von Monon
Kaliumhydronaphtochinon ausgeht. Dasselbe Prod. entsteh
freiwillige Oxydation der rohen oder gereinigten Säure in
stande oder in ihren Lsgg. durch den O der Luft. Aus
man diese *Verb.*, $C_{22}H_{10}O_6$ (Formel I), in gelben, oberhal
Nadeln. Die für diese Verb. angenommene Konstitutionsfo
bestätigt durch den Umstand, daß bei durchgreifender Acet
zwei Hydroxylgruppen ersetzt werden.

O CO OH — O O O

I. — II.

O CO OH — O O O

Man erhält hierbei hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol) einer c
schm. und bei etwa 260° sublimierenden *Verb.*, $C_{26}H_{14}O_8$
liefert ferner die obige Verb. $C_{22}H_{10}O_6$ ein orangefarben
Na-Salz. Zu der *Verb.* $C_{22}H_8O_6$ (Formel II) gelangt man, w
naphtochinoncarbonsäure in konz. H_2SO_4-Lsg. auf 70° e
und man dann nach einiger Zeit mit W. verd. Aus Anilin
benzol läßt sich diese Verb. umkristallisieren. Man gewinnt
mierbare Nadeln. Neben der Verb. $C_{22}H_8O_6$ bilden sich
die noch nicht näher untersucht sind. Destilliert man da
densationsprod. in indifferenter atm. über Zn-Staub, so bi
naphtanthracen, $C_{22}H_{14}$ (gelbliche Blättchen) (Formel III).

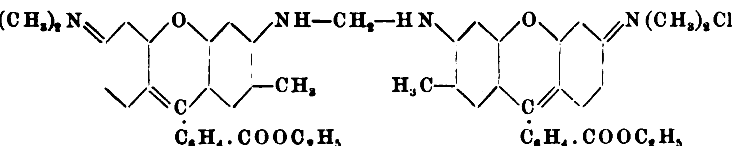
III. — IV. OCH_3 CH_3O

Aus den alkylierten α-Hydronaphtochinoncarbonsäuren en
Schmelzen unter CO_2-Entw. Monoalkylverbb. des α-Hydrona
Monomethyl-α-hydronaphtochinon, $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(OH)($
farblose Nadeln (Smp. 125°), die konz. H_2SO_4 mit violet
löst. $FeCl_3$ fällt aus der alkoh. Lsg. kornblumenblau gefä
Dimethyl-α-hydronaphtochinon, $C_{12}H_{12}O_2$, monokline, bei 85°
Monoäthyl-α-hydronaphtochinon, $C_{12}H_{12}O_2$, farblose Nade
$FeCl_3$ gibt blaugrüne Fällung in alkoh. Lsg. Durch O
Monomethyl-α-hydronaphtochinons in alkoh. Lsg. durch F
alkalischer Lsg. durch Luft, O oder $K_3Fe(CN)_6$ entsteht ein
stoff, der aus Pyridin oder Eisessig in prachtvollen bla
kristallisiert (Smp. 264,5°, korr.). Dieser *blaue Farbstof*
(Formel IV), wird durch alkalische Reduktionsmittel zu eine
red. und letztere wird durch O wieder gebläut. Eisessig v
blauen Farbstoff nicht, verd. Essigsäure (50 bis 90 Proz.) lie
eine farblose, schön kristallisierende Verb., die noch nähe
werden soll. Einen homologen *blauen Farbstoff*, $C_{24}H_{20}O$

Monoäthyl-α-hydronaphtochinon bereiten. *α-Hydronaphtochinon-o-dicarbonsäure*, $C_{12}H_8O_6 = C_{10}H_4(OH)_2(COOH)_2$, bildet sich in einigen len neben Monocarbonsäure und bleibt dann bei Behandlung der nsäure mit kaltem A. zurück, haarfeine, farblose Nadeln (aus Eisessig), sich gegen 220° schwärzen und gegen 280° unter teilweiser Sublition schm. Zur Gewinnung von *β-Hydronaphtochinon* ging Vf. von aphtolazobenzolsulfonsaurem Na. (Orange II Poirrier) aus, das er aus Naphtol und Diazosulfonsäure bereitete. Die gewonnene Farbstofflsg. rde alsdann sd. in eine heiße, salzsaure $SnCl_2$-Lsg. eingegossen und ließlich durch Zufügen von konz. HCl das *salzsaure α-Amido-β-naphtol* Abscheidung gebracht. Hieraus erhält man mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 bräunlichgelbe *β-Naphtochinon* (löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüner be), welches beim Eintragen in starke SO_2 sofort *β-Hydronaphtoon* vom Smp. 60° liefert. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit grüner be. Na-Salz, gelbes Pulver, das an der Luft grün wird. K-Salz hält sich analog. *β-Hydronaphtochinonmonocarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4$, log der α-Verb. bereitet, gelbe Kristalle, die bei 215° unter CO_2-w. schm. Konz. H_2SO_4 löst mit grüner Farbe, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün, dann blutrot. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und riumacetat entsteht *Diacetyl-β-hydronaphtochinonmonocarbonsäure*, $H_{12}O_6$, farblose Nadeln, die bei 185° anfangen unter CO_2-Entw. zu m. Läßt man auf β-Hydronaphtochinonkalium CO_2 im Autoklaven 200° einwirken, so scheint auch eine *β-Hydronaphtochinondicarbonre* zu entstehen. *Tr.*

George F. Jaubert. Beiträge zur Darstellung der Naphtalsäure[1]. Die Notiz enthält nur persönliche Bemerkungen gegenüber einer en den Vf. gerichteten Reklamation von Anselm[2]. *Wt.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darlung von roten Farbstoffen der Phtaleïnreihe. [D. R.-P. Nr. 109883][3]. Durch Kondensation von *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure* und *lmido-p-kresol* entstehen Rhodamine, welche durch Behandlung mit z. H_2SO_4 und A. Ester geben. Diese färben tannierte Baumwolle ner als die ursprünglichen Rhodamine. Durch weitere Kondensation ier Moll. solcher *Rhodaminester* mit 1 Mol. Formaldehyd erhält man e Farbstoffe, welche tannierte Baumwolle in feurig roten, jedoch neren Tönen anfärben als das Ausgangsmaterial. Sie dürften folgender mel entsprechen.



schwefelsaure und salzsaure Salz bilden ein dunkelrotbraunes, köres, in heißem W. und A. l. Pulver. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. fahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen

[1]) Ber. 33, 649. — [2]) Ber. 32, 3283 (Anmerkung). — [3]) Patentbl. 21, 581.

und aromatischen Basen. [D. R.-P. Nr. 116416][1]). — I
des Patentes Nr. 75500[2]) scheidet sich das Rk.-Prod. (n
Verwendung des *Diäthylrhodamins*) beim Lösen in HCl als h
ab, wodurch das Aufarbeiten sehr erschwert und die Au
trächtigt wird. Diese Übelstände werden vermieden, wenn
bei Ggw. von wasserfreien Halogenverbb. des Al oder F
$AlCl_3$) ausführt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning i
Verfahren zur Darstellung eines neuen Rhodaminfarbstoff
Nr. 108347][3]). — Durch vorsichtige Sulfierung des durc
Monoäthylamin auf Dichlorfluoresceïnchlorid (Derivat der
säure) entstehenden *Dichlordiäthylrhodamins* mit rauchend
35 bis 40° erhält man einen wertvollen Farbstoff. Dersel
metallglänzende, dunkelrote Masse, zerrieben ein dunkelrot
prächtig roter Farbe und grüner Fluorescenz ll. Pulver vo
Lsg. nimmt auf Zusatz von Säuren eine blauere, mit der de
rhodamins übereinstimmende Farbe an. Bei längerem St
Zusatz von Salz scheidet sich die freie Sulfosäure in blau
aus. Konz. H_2SO_4 löst mit hellgelber Farbe; durch Zusatz
dieselbe durch Gelbrot in Bläulichrosa über. Der Farbstoff
lichen Nuancen wie Tetraäthylrhodamin, zeichnet sich aber d
Ausziehen und größere Färbkraft aus.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning i
Verfahren zur Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoff
Nr. 115991][4]). — Dialkyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäure
einwertigen Phenolen, deren o-Stellung unbesetzt ist, ko
die entstandenen alkaliunl. Kondensationsprodd. in Ester
So erhält man durch Kochen von *Diäthyl-m-amidooxybenzo*
mit *β-Naphtol* bei Ggw. von 50%iger H_2SO_4 und Fällen
durch Erwärmen mit überschüssiger 10%iger NaOH ein
mit intensiv bläulichroter Farbe l. Prod.; beim Erkalten u
mit W. fällt das schwer l. Salz in harziger Form aus.
Alkalihydratlsg. bewirken sofortige Fällung der farblosen F
Esterifizierung kann mit Halogenalkyl, Dialkylsulfat ode
einer Mineralsäure bewirkt werden. Das salzsaure Salz
in W. ziemlich ll.; durch Na_2CO_3 findet erst nach länge
seifung unter Abscheidung der Farbbase statt. Die blä
Färbungen auf tanniertem Kattun sind seifecht. Ganz äh
sich der Farbstoff aus *α-Naphtol*. Der unter Anwendung v
haltene Ester bildet ungemein ll. Salze; die Lsgg. sind int
färben tannierten Kattun in gelbroten Tönen an. Na_2CO_3-
in der Kälte gleichfalls keine Fällung. In derselben Wei
aus anderen einwertigen Phenolen, wie o-, m-, p-Kresol
p-Chlorphenol usw., Farbstoffe, welche sich denjenigen au
kommen analog verhalten.

Basler chemische Fabrik in Basel. Verfahren
lung von gelbroten, basischen Farbstoffen der Phtaleïnrei

[1]) Patentbl. 21, 1610. — [2]) Daselbst 15, 590; vgl. JB. f.
— [3]) Patentbl. 21, 360. — [4]) Daselbst, S. 1609.

106720][1]). — Die aus *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure* und *Resor-* oder *p-Amido-o-kresol* ($OH:CH_3:NH_2 = 1:2:5$) entstehenden dole geben nach der Esterifizierung Farbstoffe, welche zufolge des Umagens des Ferrocyanzinklackes von Gelbrot in Blaurot beim Dämpfen den Ätzdruck auf Anilinschwarz nicht verwendbar sind. Durch Bedeln dieser Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. H_2SO_4) Formaldehyd in H_2SO_4 erhält man gut charakterisierte, durch die tändigkeit ihrer Ferrocyanzinklacke ausgezeichnete Kondensationsld. Der Eintritt der Rk. bei der Kondensation gibt sich durch die peraturzunahme der Lsg. zu erkennen. Nach Vollendung der Rk. man einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt n auf Eis. Das schwefelsaure Salz des Kondensationsprod. wird durch Cl-Lsg. als dickflüssige, harzige Masse am Boden des Gefäßes abchieden. Durch Lösen des schwefelsauren Salzes in verd. A. und Veren der heißen Lsg. mit verd. HCl wird das Chlorhydrat gebildet; selbe, durch NaCl-Lsg. als dickflüssiges Harz ausgefällt, liefert nach Eintrocknen den neuen *Farbstoff* als grün glänzendes, in heißem W. A. l. Pulver. Die alkoh. Lsg. besitzt zum Unterschied von dem gangsmaterial keine Fluorescenz. Konz. H_2SO_4 löst den Farbstoff gelbbrauner Farbe. Die aus dem *Diäthylrhodol* und aus dem *Diylrhodol* erhaltenen Farbstoffe zeigen nur geringe Differenzen in den enschaften. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darlung gelbroter basischer Farbstoffe der Phtaleïnreihe. [D. R.-P. 108419][2]). — Durch Kondensieren der *Dialkylamidooxybenzoylzoësäuren* und *Resorcin* und Verestern des gebildeten Rhodols enten gelbrote, in W. l., wertvolle Farbstoffe, welche nicht nur Wolle und le, sondern auch tannierte Baumwolle in kräftigen, reinen Tönen anen. Das salzsaure Salz des *Dimethylrhodols* bildet schöne, derbe, in em W. schwer, in A. mit gelbroter Farbe l. Kristalle. Auf Zusatz NH_3 tritt eine prächtig grüne Fluorescenz ein. Mit Alkalien bildet Base in W. l. Salze. Der Ester des Dimethylrhodols unterscheidet sich Rhodol durch die Leichtlöslichkeit des Chlorhydrats in W., durch Unfähigkeit, mit Alkalien in W. l. Salze zu bilden. Die Base des rs ist l. in A. und Ä., wl. in kaltem W. Die alkoh. alkalischen Lsgg. rescieren schön gelblichgrün. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe. entsprechende Diäthylprod. verhält sich im wesentlichen gleich. *Oett.*

Hans Stobbe. Umlagerung gefärbter, ungesättigter Dicarbonsäuren hre farblosen Stereoisomeren[3]). — Die bei der Einw. von alkoholem Na-Äthylat auf eine äth. Lsg. von Benzaldehyd und Bernsteinreester als Hauptprod. entstehende, unter Zers. bei 218° schm. *Dialbernsteinsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$, welche bei der Oxydation Benzaldehyd Oxalsäure, bei der Reduktion die Dibenzylbernsteinsäure, $C_{18}H_{18}O_4$, rt, vermag in drei stereoisomeren Modifikationen aufzutreten. Ihr onengelbes, bei 203 bis 204° schm. Anhydrid gibt bei der Resorcinnelze einen dem Fluoresceïn ähnlichen Körper, welcher durch Br in Eosin umgewandelt wird. Bei der Insolation jodhaltiger Benzollsgg.

[1]) Patentbl. 21, 60. — [2]) Daselbst, S. 361. — [3]) Verh. d. Vers. Deutsch. rf. u. Ärzte 1899, S. 88—90; Ref. Chem. Centr. 71, II, 561—562.

dieses gelben Anhydrids entstehen die beiden Isomeren
bernsteinsäure in Form ihrer in Bzl. schwerer l., farblos
des *Isodibenzalbernsteinsäureanhydrids*, Körnchen, Smp. 254
des *Allodibenzalbernsteinsäureanhydrids*, Schüppchen, Sm
mal wurde noch ein viertes, bei 172 bis 175° schm. *Anhy*
welches aber in das Isoanhydrid überging. Die den An
sprechenden Säuren sind ebenfalls farblos, die *Isodibenzal*
anhydrisiert sich, ohne zu schm., die *Allodibenzalbernsteins*
203 bis 210° und zers. sich bei 220°. Der Dibenzalbernstei
konstituierte Säuren mit der Atomgruppe >C=C—C=C<
leicht durch Kondensation der γ-disubstituierten Itacons
Aldehyden und Ketonen in Ggw. von Na-Äthylat. So er
Benzaldehyd und Diphenylitaconsäureester die gelbe *α-Benz*
itaconsäure, $C_{24}H_{18}O_4$, Smp. 218 bis 219° unter Zers. Die
sowohl wie auch ihr rot gefärbtes, bei 218° schm. Anhydr
Insolation in jodhaltiger Bzl.-Lsg. in eine schwerer l., f
bzw. in ein schwerer l., farbloses, bei 267° schm. *Anhydri*
hier wurde die Bildung einer dritten, farblosen, isomere
Smp. 247° beobachtet. Vf. schließt aus diesen Versuchen
lagerung gefärbter ungesättigter Säure in ihre farblosen S
durch Belichtung bei Ggw. von Jod, daß anscheinend die
Verbb. in irgend einer Beziehung zur räumlichen Konfi
dieser analog konstituierten Verbb. steht.

Rudolph Fittig. Über die polymere Phenylisocrot
Auf Grund von durch Karl Hadorff angestellten Versuc
daß die *Phenylisocrotonsäure* sich beim Kochen mit sehr
zu 65 Proz. in das isomere *Phenylbutyrolacton* umwandelt.
aber ein Gemisch von 1 Vol. konz. HCl und 2 Vol. W.
so erhält man durch Aneinanderlagerung von 1 Mol. Ph
säure und 1 Mol. Phenylbutyrolacton die *polymere Phenyl*
welche die Formel $C_{20}H_{20}O_4$ besitzt und eine einbasisch
ist. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch gibt sie fa
säure und als intermediäres Prod. eine zweibasische Ketonsä
Polymere Phenylisocrotonsäure, $C_{20}H_{20}O_4$, silberglänzende
A., Smp. 179° ohne Zers. *Ketonsäure*, $C_{20}H_{20}O_5$, glänzend
men aus verd. Essigsäure, Smp. 132° ohne Zers., wird durch
in die polymere Säure zurückverwandelt.

Säuren mit mehr als 4 At. Sauersto

G. Massol. Thermische Untersuchung der Galluss
benzoësäure [2]). — Vf. bestimmte die Lösungswärme der 1
haltenden *Gallussäure* zu — 7,1 Cal., dieselbe der wasser
säure zu — 4,48 Cal., ihre gesamte Neutralisationswärme zu
und die Bildungswärme des *Mononatriumgallats* zu 20,
letztere ist um 3,46 Cal. höher wie diejenige des Na-Salze

[1]) Ber. **33**, 3519—3521. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 614

, und diese 3,46 Cal. geben das Maß für den Einfluß der 3 Phenol-
oxyle an. *Wt.*

Ferdinand Jean. Die Bestimmung des Tannins und der Gallus-
[1]). — Vf. wendet zur Bestimmung des *Tannins* und der *Gallussäure*
allen gerbenden Substanzen gemeinsame Rk. an, nach welcher sich
em tropfenweisen Zusatz einer J.KJ-Lsg. zu einer durch $NaHCO_3$
isch gemachten Lsg. von *Tannin* oder *Gallussäure* eine johannis-
rote l. J-Verb. bildet, welche Stärke nicht mehr bläut. Als Maßstab
lie durch Gelatine fällbaren *Tannine* dient die Digallussäure, für
nicht fällbaren Gerbsäuren die Gallussäure. Zur Trennung von
in und Gallussäure dient eine Lsg. von Eieralbumin. Gerbstoffe,
ne in W. l. Stärke enthalten, sind mit A. zu extrahieren. Sind im
stoffextrakt Sulfite enthalten, so muß man diese vor der Bestim-
g durch Titration in saurer Lsg. mit der J-Lsg. sättigen, bis auf
epapier die Bläuung eintritt. *Wt.*

G. Massol. Thermische Untersuchung der Pyrogallolcarbonsäure
xybenzoësäure [2]). — Vf. bestimmte die Lösungswärme der wasser-
n *Pyrogallolcarbonsäure* vom Smp. 220° zu — 6,3 Cal., ihre ge-
e Neutralisationswärme zu + 23,65 Cal. und die Bildungswärme
festen *Mononatriumsalzes* zu + 19,62 Cal. Dieselbe ist um 1,24 Cal.
iger wie diejenige des Mononatriumgallats und nur um 0,5 Cal.
r wie diejenige des Mononatriumsalicylats, das zwei Hydroxyle in
- und Parastellung weniger enthält. Die beiden isomeren Säuren,
Pyrogallolcarbonsäure und die *Gallussäure*, unterscheiden sich dem-
in thermischer Hinsicht deutlich, und zeigt die Gallussäure, sowohl
elösten, wie auch im festen Zustande, eine höhere Acidität wie die
gallolcarbonsäure. *Wt.*

Emile Leroy. Mekonin, Opiansäure, Hemipinsäure [3]). — Vf. hat
Mekonin, die *Opiansäure* und die *Hemipinsäure* thermochemisch
rsucht. Er bestimmte für das *Mekonin*, $C_{10}H_{10}O_4$, die Verbrennungs-
ne bei konstantem Vol., bzw. bei konstantem Druck zu 1136,5 Cal.
die Bildungswärme, ausgehend von den Elementen, zu + 151,6 Cal.
leicht man das *Mekonin (Dimethoxyphtalid)* mit dem Phtalid, so ergibt
daß die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen dieser beiden
er vollkommen der Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des
ols und Benzols, des Kresylmethyläthers und Toluols und des Resor-
methyläthers und Benzols entspricht. Für die bei der Oxydation
Mekonins entstehende Aldehydsäure, die *Opiansäure*, $C_{10}H_{10}O_5$, wurde
Verbrennungswärme zu 1090,4 Cal. und die Bildungswärme zu
97,7 Cal. bestimmt, was für die Bildung der Opiansäure aus dem
onin eine Bildungswärme von + 46,1 Cal. ergibt, welche Zahl
lich niedriger ist wie die für die Bildung von Aldehyd aus Alkohol
Sauerstoff sich ergebende mittlere Bildungswärme. Die Lösungs-
ne der *Opiansäure* in W. bei 12° beträgt — 6,81 Cal., ihre Neutrali-
nswärme + 15,53 Cal. und die Bildungswärme des festen *K-Salzes*
Opiansäure + 18,44 Cal. Die beiden isomeren *Methylester der Opian-*
besitzen die gleiche Bildungswärme. Die bei der Oxydation der

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 134—140; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1107—1108.
Bull. soc. chim. [3] 23, 616—617. — [3]) Compt. rend. 130, 508—510.

Opiansäure entstehende zweibasische *Hemipinsäure*, $C_{10}H$ eine Verbrennungswärme bei konstantem Vol. bzw. konstant 1024,9 Cal. bzw. 1024,6 Cal. und eine Bildungswärme von Vergleicht man die *Hemipinsäure* und die *Phtalsäure*, s Differenz ihrer Verbrennungswärmen sehr gut mit der Tats daß die *Hemipinsäure* eine *Dimethoxyphtalsäure* ist. A spricht die bei der Oxydation der *Opiansäure* zu *Hemi* werdende Wärme von + 65,8 Cal. allgemein der bei der eines Aldehyds in Säure frei werdenden Wärme. Schließli auch die Bildung der *Hemipinsäure* aus dem *Mekonin* und 2 der Bildung der *Phtalsäure* aus dem *Phtalid* und 2 O.

Hofmann Nachf. in Meerane i. S. Verfahren zur Da Salicylessigsäure. [D. R.-P. Nr. 110370][1]). — Man erhält säure in größerer Ausbeute, wenn man im Verfahren Nr. 93110[2]) statt des Salicylamids die Anilide der Sal chloressigsauren Salzen in Rk. bringt. Salicylanilidacetsä siert aus 30%igem A. in weißen Nadeln, Smp. 159°, schwe dem W., fast unl. in kaltem W., äußerst ll. in A., ziemlich ll. l. in siedendem Bzl.; Sodalsg. löst unter Entw. von CO_2, wird aus der erhaltenen Lsg. das Natronsalz gefällt. Du Kochen mit Ätznatron zerfällt *Salicylanilidacetessigsäure* g und *Salicylessigsäure*.

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof b. Mannhein zur Darstellung von Aminophenyltartronsäuren. [D. R.-P. N — Durch Einw. von Ätzalkali auf die Additionsprodd. des aromatischen Basen in der Hitze erhält man unter Abspalt und NH_3 die neutralen Alkalisalze von Dicarbonsäuren, i Alloxankern gebunden gewesene Mesoxalsäurerest nunm Benzolkern der Base in Bindung bleibt. Diese Dicarbonsä sich durch ihre Eigenschaften als die bis jetzt unbekannten tartronsäuren. So erhält man aus Anilalloxan das neutr der *p-Aminophenyltartronsäure*:

$$C_{10}H_9N_3O_4 + 4\,KOH = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.\underset{(COOK)_2}{C(OH)} + 2\,N$$

Um die freien Aminophenyltartronsäuren selbst zu gewinn zunächst die sauren Salze dar, indem man die konz. wä W. meist sehr ll. Dialkalisalze mit Essigsäure ansäuert. direkt oder erst auf Zusatz von A. kristallinisch ausfall Salze werden durch die berechnete Menge Mineralsäure freien Säuren scheiden sich meist kristallinisch ab, lass schwer umkristallisieren. Sie schmelzen unter Zers. und red lische Silberlsg. unter Bildung eines Silberspiegels.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLIX. drei Oxybenzoësäure-Äthylester[4]). — Die Untersuchung erga Verbb. der drei Oxybenzoësäure-Äthylester noch schwierig sind als Na-Guajacolat. Der Einfluß der Carboxäthylgr

---

[1]) Patentbl. 21, 665. — [2]) Daselbst 18, 541; vgl. JB. f. 18
[3]) Patentbl. 21, 986. — [4]) Ber. 33, 1398—1407.

mithin sehr stark in dem Sinne, daß das Na fester gehalten wurde. ße Unterschiede zwischen der Ortho-, Meta- und Parastellung en hier nicht mehr wahrzunehmen. Nur gegenüber dem Propion-reesterrest trat eine Abstufung im Sinne der Skala: Meta > Ortho > a auf. *α-Salicyloxypropionsäure-Äthylester*, $C_2H_5OOC-C_6H_4-O-CH$ $(CH_3)-COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp.$_{55}$ 214 bis 215°, Sdp.$_{50}$ 212 bis 214°. *Salicyloxypropionsäure*, $HOOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)-COOH$, farblose sen, mit strahlenförmig vorschießenden, stumpfwinkelig endenden men, l. in A., Ä., Aceton, schwer l. in Bzl., Chlf., CS_2, Ligroin und em W., Smp. 137 bis 139°. *α-Salicyloxybuttersäure-Äthylester*, C_2H_5OOC $C_6H_4-O-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp.$_{17}$ 199 bis 201°. *α-Salicyloxybuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, farblose, aus dünnen, sechsseitigen, lang-reckten Blättern bestehende Aggregate, Smp. 130°. *α-Salicyloxy-uttersäure-Äthylester*, $C_{15}H_{20}O_5$, farbloses Öl, Sdp.$_6$ 170 bis 175°, .$_{21}$ 193°. *α-Salicyloxyisobuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, gelbliche, sternförmig ppierte Nadeln aus Ä., Smp. 108 bis 109°. *α-Salicyloxyisovalerian-re-Äthylester*, $C_2H_5OOC-C_6H_4-O-CH(C_3H_7)-COOC_2H_5$, hellgelbes Sdp.$_4$ 185 bis 190°, und lange, farblose Nadeln, Smp. 77 bis 78°. *alicyloxyisovaleriansäure*, $C_{12}H_{14}O_5$, farblose Kristalle aus Bzl.; ll. in Ä., Bzl., Chlf., schwer l. in W., CS_2, Ligroin, Smp. 129 bis 130°. *arboxyphenoxy-α-propionsäure-Diäthylester*, $C_2H_5OOC-C_6H_4-O-CH$ $(CH_3)COOC_2H_5$, dickes, farbloses Öl, Sdp. 210 bis 215°. *p-Carboxy-noxypropionsäure*, $HOOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)-COOH$, farblose, war- Nadelaggregate aus verd. A., Smp. 211 bis 212°. *Wt.*

Rudolph Fittig. Über isomere Phenylparaconsäuren [1]). — Wie schon früher [2]) erwähnt, wird die Phenylaticonsäure im zerstreuten geslicht in wäss. oder auch in Ä.-Chlf.-Lsg. durch Br in die Phenyl-mparaconsäure umgewandelt, welche beim Behandeln mit Na-Amalgam i Säuren liefert, von denen die eine die gewöhnliche *Phenylparacon-re* ist. Die andere, welche vom Vf. als *Isophenylparaconsäure* be-hnet wird, läßt sich durch Ä. leicht von der ersteren trennen. Sie tallisiert in harten, durchsichtigen, gut ausgebildeten, wasserfreien stallen, schm. bei 168° und ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer ls die Phenylparaconsäure. Sie ist, ebenso wie die Phenylparacon-re, eine einbasische Lactonsäure, liefert neutrale Salze, in welchen einbasisch fungiert und gibt beim Kochen mit starken Basen die Salze an H_2O reicheren, zweibasischen Oxysäure, aus denen durch Mineral-ren die einbasische Lactonsäure regeneriert wird. *Wt.*

A. Haller und G. Blanc. Über die β-Phenyl- und β-Benzyl-β-yloxy-α-cyanacrylsäureester, $C_6H_5-COR=C(-CN,-COOC_2H_5)$ und $C_6H_5-CH_2.COR=C(-CN,-COOCH_3)$ [3]). — Nachdem Haller [4]) die Einw. Jodalkylen auf das Ag-Salz des Acetocyanessigesters studiert hatte, ersuchten die Vff. die Einw. von Jodalkylen auf die Ag-Salze der nzoyl- und Phenylacetylcyanessigsäureester. — *β-Phenyl-β-methoxy-yanacrylsäure-Äthylester*, $C_6H_5-COCH_3=C(-CN, COOC_2H_5)$, aus dem -Salz des Benzoylcyanessigsäure-Äthylesters mit Jodmethyl in äth.

---

[1]) Ber. 33, 1294—1295. — [2]) Ann. Chem. 305, 39 (Note); JB. f. 1899, 032. — [3]) Compt. rend. 130, 1591—1595. — [4]) Daselbst, S. 1221; siehe en JB., S. 879.

Lsg., weiße Kristalle, mäßig l. in A., wl. in Ä., fast unl. in
106 bis 107°, gibt in alkoh. Lsg. mit wäss. NH_3 eine *Amido*
$-C(NH_2)=C(-CN, -COOC_2H_5)$, weißer, kristallinischer Kör
W., wl. in Ä., ll. in A., Smp. 125°. *β-Phenyl-β-äthoxyl-α-cyan*
Äthylester, $C_6H_5-COC_2H_5=C(CN, -COOC_2H_5)$, mittels Jodätl
Kristalle, Smp. 86°, gibt beim Behandeln mit NH_3 die obige
vom Smp. 125°. *β-Phenyl-β-propyloxy-α-cyanacrylsäure-Äthy*
$-COC_3H_7=C(-CN, COOC_2H_5)$, weiße Kristalle, ll. in A., wl.
in W., Smp. 95 bis 96°. *Phenylacetylcyanessigsäure-Methyl*
$-CH_2-CO-CH-(CN, -COOCH_3)$, aus den Na-Verb. des Cya
mit Phenylacetylchlorid, schöne Kristalle, unl. in W., l. in A
Smp. 61°. Das Ag-Salz desselben reagiert ebenso wie die A
Benzylcyanessigsäure-Äthylesters mit Jodmethyl und Jodäth
aktionsprodd., der *β-Benzyl-β-methoxy-α-cyanacrylsäure-*
$C_6H_5-CH_2-COCH_3=C(-CN, -COOC_2H_5)$, und der *β-Benz*
α-cyanacrylsäure-Methylester, $C_6H_5-CH_2-COC_2H_5-C(-CN, -$
wurden nur als nicht kristallisierende und nicht destillierbare
Mit NH_3 gaben sie die *Amidoverb.* $C_6H_5-CH_2-C(NH_2)-C(-CN,$
weißer, kristallinischer Niederschlag, ll. in A., wl. in Ä., S
102°. Hiernach verhalten sich die Benzoyl- und Phenylacet
ester in Gestalt ihrer Ag-Verbb. ebenso wie die Ag-Salze der
essigester. Der Komplex $-CO(-CN, -CH-COOR)$, dessen
diesen Estern durch ihre Synthese als nachgewiesen erschei
in der tautomeren Form $-C(-CN, -OH=C-COOR)$, sobal
Funktion durch Ag neutralisiert ist. Dagegen scheinen vorlä
suchungen der Na-Verbb. der Acetocyanessigester zu ergebe
Verbb. sich wie die Na-Salze wirklicher Methinester verhal
den Komplex $-CO-C(-CN, -Na-COOR)$ enthalten. Die
sation obiger Ester würde demnach durch den Eintritt de
Moll. bestimmt werden, und die Rolle, welche dieses Metall
derjenigen des AgCN zu vergleichen, das beim Behandeln mi
Carbylamine und keine Nitrile liefert.

Rudolph Fittig und Harry Salomon. Einwirkung
säureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium[1]). — Bei de
Benzoësäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium erhiel
Ketodilacton der β-Benzoylglutarsäure, welches beim Koche
wäss. Lsg. von kohlensaurem Alkali die Säure liefert un
handeln mit 4%igem Na-Amalgam in alkalischer Lsg. in
butyrolactonessigsäure übergeführt wird. Diese wird durch
Kalkmilch in die zweibasische Oxysäure umgewandelt und g
Dest. ein Gemenge saurer und neutraler Prodd., woraus *β-M*
isocrotonsäure und *β-Methylnaphtol* abgeschieden wurden.
der β-Benzoylglutarsäure, $C_6H_5-C(-O-CO-CH_2, -CH, -O$
sehr schöne, klare Kristalle, welche nach Messungen von B
rhombischen System angehören, ziemlich ll. in A. und C
Wärme, fast unl. in Ä. und CS_2, l. in sd. W., Smp. 137°.
glutarsäure, $C_6H_5-CO-CH(-CH_2-COOH, -CH_2-COOH)$, ä

[1]) Ann. Chem. **314**, 58—73.

ße, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus Ä. durch Zusatz von Ligroin, p. 122°. *Ba-Salz*, $C_{12}H_{10}O_5Ba.4H_2O$, strahlig-kristallinische, harte sse, sll. in W., unl. in A. *Ca-Salz*, $C_{12}H_{10}O_5Ca$, sehr schöne Krille, äußerst schwer l. in W. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{10}O_5Ag_2$, weißer, volumier Niederschlag. *Phenylbutyrolactonessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, sehr schöne, re, derbe Prismen, schwer l. in Ä. und sd. W., fast unl. in kaltem und CS_2. *Ba-Salz*, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ba, 3H_2O$, kleine, gut ausgebildete, smatische Kristalle. *Ca-Salz*, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca.H_2O$, sehr schöne, klare, be Prismen, schwer l. in W. und in A., kristallisiert in wasserfreiem stande in sehr schönen, klaren Säulen. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{11}O_4Ag$, weißer, siger Niederschlag. Salze der zweibasischen Oxysäure: *Ca-Salz*, $H_{12}O_5Ca.H_2O$, blendend weißer, kristallinischer Niederschlag. *Ba-z*, $C_{12}H_{12}O_5Ba.H_2O$, sll. in W., unl. in A. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$, uminöser, weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, äußerst schwer n W. Aus diesen Salzen die freie Oxysäure abzuscheiden, gelang ht. *β-Methylphenylisocrotonsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}C(CH_3)CH_2{-}COOH$, ne, weiße Nädelchen aus Ä., sehr schwer l. in W., ziemlich ll. in Ä., p. 113°. *β-Methylnaphtol*, $C_{10}H_6(-OH, -CH_3)$, feine, farblose, lange deln, Smp. 92°. *Wt.*

Rudolph Fittig und Wilhelm Sternberg. Einwirkung von sigsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium bei Gegenwart von nzaldehyd [1]). — Vff. erhielten durch etwa 50stündiges Erhitzen von carballylsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd das *todilacton der Benzal-β-acetglutarsäure.* Daneben findet sich in dem aktionsprod. noch das Ketodilacton der Acetglutarsäure vom Smp. 99°. m Kochen mit starken Basen liefert das Ketodilacton die Salze der nzal-β-acetglutarsäure. Die freie Säure aus demselben zu isolieren, ang nicht, weil sie sich stets in das Lacton zurückverwandelt. Mit gibt das Ketodilacton ein Dibromid und bei der Reduktion mit Znub in essigsaurer Lsg. wird es in das *α*- und *β*-Ketodilacton der nzyl-*β*-acetglutarsäure umgewandelt, welche durch Bzl. getrennt werden, welcher Lsg. die *α*-Verb. zuerst ausfällt. Beim Kochen mit starken sen liefert das *α*-Lacton die Salze der Benzyl-*β*-acetglutarsäure, das ,acton die Salze der isomeren Ketonsäure. Diese gesättigten Ketoactone durch weitere Reduktion in die entsprechenden Lactonsäuren rzuführen, gelang bis jetzt nicht. *Ketodilacton der Benzal-β-acettarsäure*, $CH_3{-}C(-O{-}CO{-}CH, -CH, -O{-}CO{-}C{=}CH{-}C_6H_5)$, gut ausbildete, glänzende Kristallblättchen, unl. in W., Ä., CS_2, Ligroin, ll. A., Bzl., Chlf., Smp. 162°. *Salze der Benzal-β-acetglutarsäure: Ca-z*, $C_{14}H_{12}O_5Ca.1^1/_2H_2O$, pulverige Masse. *Ba-Salz*, $C_{14}H_{12}O_5Ba.H_2O$, orphe Masse. *Ag-Salz*, $C_{14}H_{12}O_5Ag_2$, käsiger Niederschlag. *Dibromid Ketodilactons*, $C_{14}H_{12}Br_2O_4$, nadelförmige Kriställchen aus Bzl., ll. Chlf., unl. in Ä., CS_2, Ligroin, Smp. 163° unter Zers. *α-Ketodilacton Benzyl-β-acetglutarsäure*, $C_{14}H_{14}O_4$, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton in Wärme, wl. in Ä., Smp. 134°. *Ca-Salz*, $C_{14}H_{14}O_5Ca.2H_2O$, krillinischer Niederschlag. *Ba-Salz*, $C_{14}H_{14}O_5Ba.2H_2O$, sll. in W. *Ag-z*, $C_{14}H_{14}O_5Ag_2$, dicker, weißer Niederschlag. *β-Ketodilacton der*

[1]) Ann. Chem. **314**, 28—39.

Benzyl-β-acetylglutarsäure, $C_{14}H_{14}O_4$, kleine quadratische
Chlf. oder sternartig gruppierte Blättchen aus A., Smp. 16
$C_{14}H_{14}O_5Ca . 2^1/_2 H_2O$, kristallinische Masse. *Ba-Salz*,
$. 4 H_2O$, weißes, kristallinisches Pulver. *Ag-Salz*, $C_{14}H_{14}$
Niederschlag.

Rudolph Fittig und Ernst Roth. Darstellung des
der Benzal-β-acetylglutarsäure aus dem Ketodilacton der
säure [1]). — Vff. fanden, daß das *Ketodilacton der Benzal-
säure*, $C_{14}H_{12}O_4$, vom Smp. 162° auch beim Erhitzen von
saurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Benzalde
wird.

Hans Stobbe. Über die Anlagerung des Bernst
an αβ-ungesättigte Ketone und Säureester. [Erste Abhan
gesättigte ε-Ketondicarbonsäuren; ihre Synthese und ihre
zur Darstellung von Cyklopentanonderivaten [2]). — Vf. fand
Einw. von Benzylidenacetophenon auf Bernsteinsäureester
entstehen, von denen die bei 175 bis 177° schm. als die
γ-phenylbrenzweinsäure erkannt wurde, während die ander
bis 159° schm., wahrscheinlich der ersteren stereoisomer ist
acyl-γ-phenylbrenzweinsäure wird bei der Oxydation m
β-Benzoylpropionsäure und Benzoylameisensäure gespalten
(D. 1,2) zu Benzoësäure und deren Nitrierungsprodd., vorneh
benzoësäure, oxydiert und gibt bei der Reduktion eine als
valerolactonessigsäure bezeichnete Säure. Beim Behandeln mi
in absolut äth. Suspension wird der γ-Phenacyl-γ-phenylbr
Dimethylester in den *2-Benzoyl-3-phenylcyklopentanon-4*
Methylester übergeführt, welcher in hervorragendem Ma
schaften einer tautomeren Substanz zeigt. Gegen sd. 30
ist er sehr beständig, er wird aber durch Alkalilauge und
leicht zu Phenacylbrenzweinsäure aufgespalten. *γ-Phena
brenzweinsäure*, $C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH({-}CH_2{-}CO$
rhombische Tafeln aus W. oder Ä., schwer l. in Chlf., unl.
175 bis 177°. *Na-Salz*, $C_{19}H_{16}O_5Na_2 . 4^1/_2 H_2O$, Nadeln
Ba-Salz, $C_{19}H_{16}O_5Ba . 3 H_2O$, kleine Nädelchen. *Ca-Salz*,
feines, mehliges Pulver. *Ag-Salz*, $C_{19}H_{16}O_5Ag_2$, weißer,
beständiger Niederschlag. *Methylester*, $C_{17}H_{16}O(COOCH$
große, verwachsene Tafeln, ll. in A., Ä., schwer l. in P.Ä.
79°. *Äthylester*, prächtige, große Platten von anscheinend
Habitus, Smp. 60 bis 62°. *Anhydrid*, $C_{19}H_{16}O_4$, sternförmig
Nadeln, Smp. 119 bis 121,5°. *Oxim*, $C_{19}H_{19}NO_5$, mikros
Kristalle, Smp. 180 bis 184°. *Semicarbazon*, $C_{20}H_{21}N_3$
Kristalle, Smp. 194 bis 198°. *Na-Verb.*, $C_{20}H_{20}N_3O_5Na$, m
zwischen 245 und 250° sich zers. Nadeln. *βδ-Diphenylval
säure*, $C_{19}H_{18}O_4$, schöne, glänzende Nadeln, aus einem
Bzl. und P.Ä., ll. in A., Bzl., Chlf., W. in der Wärme, schw
W., Smp. 185 bis 187°. *Ba-Salz der Oxydicarbonsäure*
$(COO)_2Ba$, blätterige Masse. *Verb. $C_{29}H_{26}O_4$*, Nebenprod.
der Phenacylphenylbrenzweinsäure, feine, wollige Nadeln a

[1]) Ann. Chem. **314**, 39—40. — [2]) Daselbst, S. 111—146.

schwer l. in Bzl. und Ä., ll. in Aceton, Smp. 224 bis 227°. on dieser Verb. ist noch nicht aufgeklärt. *2-Benzoyl-3-tanon-4-carbonsäure-Methylester*, $C_{20}H_{18}O_4$, feine verfilzte solutem A. oder P. Ä., sll. in Chlf., Bzl., Aceton, schwer l. 5 bis 116°. *Monosemicarbazon*, $C_{21}H_{21}N_3O_4$, sehr schwer n A., zers. sich bei 231 bis 232°. Die Versuche ergeben, einsäureester sich ebenso wie die Verbb. mit sogenannter ngruppe an ein $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton anlagert. Bei se entstehen Ketondicarbonsäuren von der allgemeinen)–CH_2–CH(X)–CH[–CH_2–COOH(a), –COOH(b)] (X ieselben sind δ-Ketonsäuren in bezug auf das Carboxyl *b*, in bezug auf das Carboxyl *a*. Der Ester einer solchen onsäure, welche also eine Methylengruppe in δ-Stellung enso wie der analog konstituierte Adipinsäureester bei Alkoholat ein Cyklopentanonderivat. *Wt.*

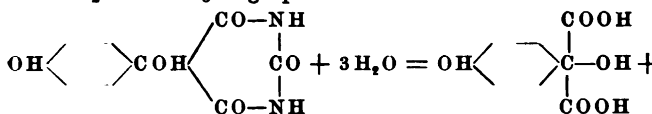
yer. Über Tetrabromphenolphtaleïn [1]). — Vf. erhielt bei der 3 Moll. $NH_2(OH)$.HCl auf *Tetrabromphenolphtaleïn* neben mphenolphtaleïnoxim von Friedländer und Stange [2]) *phtalanil*. Dasselbe entsteht auch aus dem Tetrabrom-oxim durch Behandeln desselben in alkalischer oder neu-koh. Lsg. mit $NH_2(OH)$.HCl und wurde auch synthetisch n Br auf p-Oxyphtalanil erhalten. *Dibrom-p-oxyphtalanil*, äußerst feine, lange, farblose, kugelige Aggregate bildende W., ll. in Na_2CO_3 und Ätzalkalien, schwer l. in Ä., Chlf. eim Kochen mit konz. HCl Phtalsäure und Dibromamido- *Wt.*

. Über die Hydrierung des Succinylobernsteinsäureesters. tteilung] [3]). — Die bei der Einw. von Na-Amalgam auf *ernsteinsäureester* entstehenden Hydrierungsprodd. lassen in der Weise trennen, daß man die vom Hg abgegossene neutralisiert, zur Trockne eindampft, das so erhaltene nit Äthyl- bzw. Methyl-A. und HCl esterifiziert und das fraktioniert destilliert. *Dihydrosuccinylobernsteinsäure-rahydrodioxyterephtalsäure-Diäthylester)*, $C_{12}H_{18}O_6$, dick-l. in W., Sdp.$_{14}$ 218 bis 219°; seine alkoh. Lsg. gibt mit ärbung, mit Na_2CO_3 und $KMnO_4$ in der Kälte Braun-*ahydrosuccinylobernsteinsäure-Äthylester (Hexahydrodioxy-Äthylester)*, $C_{12}H_{20}O_6$, weiße, kristallinische Masse, etwas 135 bis 136°, gibt mit Na_2CO_3 und $KMnO_4$ keine Braun-*droterephtaläthylestersäure*, $C_{10}H_{12}O_4$, feine, seideglänzende n Na_2CO_3, Smp. 178 bis 179°, ist wahrscheinlich bei der Hexahydrodioxyterephtalsäure-Diäthylester durch Ab-W. und Verseifung einer Äthoxylgruppe entstanden. *Di-bernsteinsäure-Methylester (Tetrahydrodioxyterephtalsäure-* $_{10}H_{14}O_6$, dickflüssiges Öl, wl. in W., Sdp.$_{14}$ 211 bis 212°, gibt nd $KMnO_4$ Braunfärbung. *Tetrahydrosuccinylobernstein-ter (Hexahydrodioxyterephtalsäure-Methylester)*, $C_{10}H_{16}O_6$,

kad. Ber. 109, IIb, 149—152. — [2]) Ber. 26, 2260; JB. f. 1893, Ber. 33, 390—392.

schöne, durchsichtige Tafeln aus Methyl-A., l. in Chl., subli Smp. 187°, gibt mit Na_2CO_3 und $KMnO_4$ keine Braunfärbu *terephtalmethylestersäure*, $C_9H_{10}O_4$, breite Nädelchen aus A., 224°, gibt mit Na_2CO_3 und $KMnO_4$ Braunfärbung.

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannhein zur Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren. [D. R.-P. N — Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 107720 [2]) und Alloxan erhältlichen Kondensationsprodd. lassen sich Verfahren des Patentes Nr. 112174 [3]) zu *Oxyphenyltartro* seifen. Hierbei wird der Harnstoffrest des Alloxanringes von CO_2 und NH_3 abgespalten.



Zweckmäßig wird mit überschüssigem Alkali in der Wä Man erhält die Alkalisalze der Oxyphenyltartronsäuren; Fällen erweisen sich die schwerer l. Baryumsalze als vortei scheidung der Säuren. Die Salze sind sehr beständig, freien Säuren sich schon in der Kälte unter Entw. von C selben sind in W. ll. starke Säuren. Ammoniakalische S in der Hitze unter Bildung eines Silberspiegels red.

W. Carter und W. Trevor Lawrence. Derivate β-phenylcyanglutarsäure-Äthylesters [4]). — Läßt man und *Natriumcyanessigester* aufeinander einwirken und Kondensationsprod. mit Jodmethyl, so erhält man die isomeren Formen des *α-Methyl-β-phenyl-α-cyanglutarsäu* $C(COOC_2H_5)(CH_3)(CN)-CH(C_6H_5)-CH_2(COOC_2H_5)$. *α-* Prismen aus Ligroin, Smp. 89°. *β-Modifikation*, Fl., Beide werden durch alkoh. KOH in K-Salze übergeführt, verschiedene Säuren liefern. *α-Säure*, Prismen, ll. in W unter Zers. *β-Säure*, schwer l. in W., Smp. 194°. Beide S durch HCl in *Methylphenylglutarimid*, durch H_2SO_4 in *glutarsäure* und durch Kochen mit wäss. KOH in *α-Me αα-γ-propantricarbonsäure* übergeführt. Acetylchlorid v α-Säure in eine bei 110° schm., mit W. sich leicht zers. *Ver* Eigenschaften, die β-Säure in eine neutrale, bei 146° sch beständige *Verb.* *Methylphenylglutarimid*, Prismen aus W *α-Methyl-β-phenyl-αα-γ-propantricarbonsäure*, C(COO $(C_6H_5)-CH_2(COOH)$, Smp. 148° unter Zers. *α-Methyl-β-* *säure*, $CH(CH_3)(COOH)-CH(C_6H_5)-CH_2(COOH)$, ließ sic der beiden möglichen Modifikationen, wahrscheinlich der cis- isolieren, Prismen aus W. oder Ligroin, Smp. 125°. Durch wird sie in die *Acetylverb.* ihres Anhydrids, [C(COOCO $-CH(C_6H_5)-CH_2-CO]_2O$, übergeführt, asbestartige Mass welche bei der Dest. das *Methylphenylglutarsäureanhydri* liefert. Durch sd. $KMnO_4$-Lsg. wird die Methylphenylglut

[1]) Patentbl. 21, 1562. — [2]) Daselbst, S. 218; vgl. diesen J [3]) Patentbl. 21, 986; vgl. diesen JB., S. 1202. — [4]) Chem. News

gegriffen, durch sd. rauchende HNO_3 wird sie wahrscheinlich in *o-* d *p-Nitrophenylmethylglutarsäure*, $C_{12}H_{13}O_4(NO_2)$, übergeführt, wovon schwerer l. Säure bei 208°, die leichter l. Säure bei 179° schm. *Wt.*

Paul Rabe. Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen. rste Abhandlung.] Über stereo- und desmotropisomere Benzyliden-acetessigester [1]). — Vf. faßt die wesentlichen Ergebnisse der Arbeiten serer Hauptforscher über die *Tautomerieerscheinungen* in folgenden tzen zusammen: Strukturisomere, die sich nur durch Stellung eines Atoms im Mol. unterscheiden, nennt man *Desmotrop-isomere.* In den isten Fällen sind diese Desmotrop-isomeren nur in Form von Derivaten halten, während von den Muttersubstanzen nur eine bekannt ist. lche Substanzen nennt man *tautomere.* Man versteht also zurzeit ter „Tautomerie" lediglich das Fehlen einer gewissen Art von Struktur-merie (Desmotropie). Es wird unterschieden zwischen virtueller und ktioneller Tautomerie. *„Virtuelle Tautomerie"* liegt vor, wenn die forderten Isomeren in ihrem chemischen Charakter gleich sind, wie 3. bei den Amidinen. Im anderen Falle liegt *„funktionelle Tautomerie"* r. Solche Fälle, bei denen nur eine Substanz für drei desmotrope rmen bekannt ist, werden nach Knorr als Fälle von *„Doppeltautomerie"* zeichnet. Desmotrop-isomere sind durch die Neigung zu einseitigen er wechselseitigen Umlagerungen charakterisiert. Sie sind deshalb im ssigen Zustande oder in Lsgg. nicht haltbar. Beim Schmelzen oder flösen irgend einer der beiden Desmotrop-isomeren erhält man im gemeinen im Gleichgewicht befindliche Gemische der beiden in be-ndiger wechselseitiger Umlagerung begriffenen Isomeren. Solche im ichgewicht befindliche Gemische werden als *„allotrope Gemische"* be-chnet. Bezüglich des Mengenverhältnisses der Isomeren im Gleich-vicht, das natürlich von ihren Umwandlungsgeschwindigkeiten ab-ngig ist, lassen sich die verschiedensten Abstufungen beobachten. r häufig tritt die Menge des einen Isomeren so zurück, daß dieser mengteil sich dem Nachweise entzieht. Solche Grenzfälle werden als *seudomeriefälle"* bezeichnet. Einseitige Umwandlungen von Desmo-p-isomeren werden nach Knorrs Ansicht außerdem sehr häufig durch ichgewichtsstörungen veranlaßt. Flüssige, tautomere Substanzen, wie Acetessigester, die Blausäure usw., wird man in der Regel, abgesehen den oben geschilderten Grenzfällen, als allelotrope Gemische an-ehen haben. Den festen, tautomeren Substanzen kommt, entgegen Ansicht von Laar, eine bestimmte Struktur zu. Ihre Konstitution n nicht sicher durch chemische Umsetzungen, wohl aber durch den gleich mit desmotropen Isomerenpaaren oder durch den Vergleich den aus ihnen erhaltenen Salzen ermittelt werden, wobei auch physi-ische Methoden wertvolle Dienste leisten. Hiermit ist das Tautomerie-blem in seinen wesentlichen Zügen aufgeklärt. Weiteren experi-ntellen Forschungen bleibt es vorbehalten, festzustellen, von welchen ständen die größere oder geringere Beständigkeit der desmotropen men einer tautomeren Substanz abhängig ist. Zu dem Ende studierte die isomeren *Benzylidenbisacetessigester*, $C_{19}H_{24}O_6$, wobei es sich ab, daß bei der Darst. des Benzylidenbisacetessigesters aus 1 Mol.

[1]) Ann. Chem. **313**, 129—207.

Benzaldehyd und 2 Moll. Acetessigester unter Anwendung v
als Kondensationsmittel nicht nur ein Ester, sondern drei
Ester entstehen. Dieselben geben mit alkoh. $FeCl_3$ direk
bung und werden als β_1, β_2, β_3 bezeichnet. Sie sind zwe
Doppelester aufzufassen. β_1-*Ester*, Hauptprod. der Rk.,
aus A., Smp. 149 bis 150°. β_3-*Ester*, Rhomben aus A.
α_3-*Ester*, prismatische, 2 Moll. Kristalle enthaltende Nadeln
Smp. 90 bis 93°. Der wäss. Ester schm. bei 107 bis 108
β-Ester lassen sich in Keto-Enolformen überführen, die mit
eine rotviolette Färbung liefern, und zwar gehört zu jede
sonderes α. Diese Halbenole werden als α_1 (aus β_1), α_2
α_3 (aus β_3) unterschieden. α_1-*Ketoenolester*, prismatische, 1
wasser enthaltende Nadeln, Smp. 68 bis 70°. Unter gleich
sierung schm. er schon bei 60°. Im geschmolzenen Zust
ziemlich rasch in den β_1-Ester über und zeigt deshalb ein
Smp. α_2-*Ketoenolester*, zähflüssiges, allmählich unter Rüc
β_2-Esters erstarrendes Öl. α_3-*Ketoenolester* schm. bei 65
geschmolzenen Zustande lagert er sich sehr langsam in d
um. Jedes dieser 3 Enole wird also durch Ketisierung q
die β-Verbindung zurückverwandelt, aus der es dargestellt
Umwandlungen außer diesen Beziehungen konnten nicht e
Benzylidenacetessigester, durch Kondensation gleicher Moll.
und Acetessigester, prächtig ausgebildete Rhomben aus
Smp. 58 bis 59°. Den zweiten, von der Theorie geforderten
acetessigester zu erhalten, gelang nicht. Der Benzyliden
lieferte bei der Überführung in den Benzylidenbisacetessig
β-Ester, während sich bei dieser Rk. theoretisch nur zwei iso
ketobenzylidenbisacetessigester erwarten lassen. Hierdurch
Anhaltspunkt für die Konfiguration der drei β-Benzyliden
ester gewinnen. Der Theorie nach müssen die Benzyliden
ester, da sie 2 Moll. Acetessigester enthalten, leicht in Di
überzuführen sein. Die β_1- und β_2-Benzylidenbisacetessig
aber nur Mononatriumsalze. Aus diesen werden die α-B
acetessigester gewonnen, die demgemäß als „*Halbenole*“ a
sind. Doppelenolformen konnten bisher nicht aufgefunden w

Paul Rabe. Über isomere Ammoniakderivate des B
acetessigesters. [Benzyliden-acetessigester-β-aminocrotonsä
Phenyl - amino - heptenondicarbonsäureester] [1]). — Vf. e
48stündige Einw. von überschüssigem, alkoh. NH_3 auf d
schm. β-Benzylidenbisacetessigester bei 0° den *4-Phenyl-2*
(2)-on(6)-dicarbonsäure-Äthylester(3,5), (Benzyliden-ace
aminocrotonsäureester), $C_{19}H_{25}NO_5$. Derselbe wird durch
in NH_3 und β-Benzylidenbisacetessigester gespalten und
zwei Formen (α- und β-Ester) isolieren, welche sehr leicht
ineinander überführen lassen. α-*Ester*, wollige, unscharf b
gleichzeitiger Umlagerung in die β-Form schm. Nädelch
derbe, wohlausgebildete Kristalle, Smp. 98°. Beide geben
in A. und Wiederausfällen mit W. das gleiche *Hydrat*, C_{19}H

[1]) Ber. 33, 3803—3806.

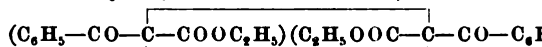
deln, Smp. ungefähr 72°, geht beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 scheinend quantitativ in den α-Ester über. Ob es sich bei der hier vorgenden Isomerie um physikalische Isomerie (Dimorphie) oder um Aminin-Desmotropie handelt, konnte noch nicht entschieden werden. *Wt.*

Walter Noel Hartley und James J. Dobbie. Spektrographische idien über Tautomerie. Die Absorptionskurven der Dibenzoylbernsteinire-Äthylester [1]). — Von den drei bis jetzt bekannten *Dibenzoylbern-insäure-Äthylestern* sieht Knorr [2]) auf Grund chemischer Spekulanen den einen als einen *Enol-*, die beiden anderen als *Keto-*Ester an. ihrend die beiden letzteren sich in ihren chemischen Eigenschaften lig gleichen, unterscheidet sich der Enol-Ester sowohl in seinen physiischen, als auch in seinen chemischen Eigenschaften von ihnen. Die den Vff. angestellte spektrographische Untersuchung der 3 Dibenzoylrnsteinsäure-Äthylester bestätigte die von Knorr über dieselbe ausprochene Ansicht. Während die Absorptionsspektra der beiden Ketoter sich als völlig identisch erwiesen, war dasjenige des Enol-Esters denselben völlig verschieden. Die Absorption ist bei dem Enoler im allgemeinen größer wie bei den Keto-Estern, und sein Absorpnsband liegt an einer ganz anderen Stelle wie das jener. *Wt.*

C. Paal und Heinrich Schulze. Über Dibenzoyl-Maleïn- und mar-Säureester [3]). — Vff. zeigten, daß der von Paal und Haertel [4]) Dibenzoylfumarsäureester bezeichnete Dibenzoyläthylidendicarbonireester in Wirklichkeit der *Dibenzoylmaleïnsäureester (cis-Dibenzoyl-ylidendicarbonsäureester)* und der aus diesem durch Umlagerung stehende Körper der wirkliche *Dibenzoylfumarsäureester (trans-Di-zoyläthylidendicarbonsäureester)* ist. Der Nachweis wurde durch Überrung des ersteren Esters mittels Hydrazinhydrats in ein Pyridazinivat geführt. Während Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf beide ter nur unter Bildung amorpher Körper einwirken, werden dieselben rch Methylphenylhydrazin unter Bildung von β-Dibenzoylbernsteinireester red. Durch Verseifung der beiden Ester die entsprechenden ien Dicarbonsäuren zu erhalten, gelang nicht, da dieselben sich nur ihren Estern und Salzen beständig erwiesen und sich beim Ausfällen ihren Salzen direkt in die *Dibenzoyläpfelsäure* umwandelten. Die *benzoyläpfelsäure* dagegen existiert nur in freiem Zustande, da sie dem Versuche, Salze derselben zu erhalten, in dibenzoylfumarsaures z übergeht. *Dibenzoylmaleïnsäureester (cis-Dibenzoyläthylendicarbon-ireester)*, $(C_6H_5{-}CO{-}C{-}COOC_2H_5)(C_6H_5{-}CO{-}C{-}COOC_2H_5)$, erwies h in allen Eigenschaften mit dem von Paal und Haertel beschrienen Ester identisch, löst sich in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. im Erwärmen färbt sich die Lsg. erst dunkelgrün, dann tiefblau und ließlich kirschrot. *3, 6-Diphenylpyridazin-4, 5-dicarbonsäureester*, $H_{20}N_2O_4$, aus dem Maleïnsäureester in essigsaurer Lsg. mit Hydrahydrat, lange, farblose, flache Nadeln oder längliche Blättchen aus A., in sd. A., Ä., Bzl., Smp. 127 bis 128°. *Diphenylpyridazindicarbonsäure*,

[1]) Chem. Soc. J. 77, 498—509. — [2]) Ann. Chem. 293, 70; JB. f. 1896, 311. — [3]) Ber. 33, 3784—3795. — [4]) Ber. 30, 1991; JB. f. 1897, S. 2089.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$, farblose, lange, 2 Moll. Kristallalkohol enthal… aus verd. A., ll. in Ä. und A., sehr schwer l. in W., Smp… Zers. *K-Salz*, $C_{18}H_{10}N_2O_4K_2$, lange, weiße, seideglänzende … W. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{10}N_2O_4Ag_2$, aus mikroskopischen, nich… beständigen Nädelchen bestehender weißer Niederschlag. D… des K-Salzes gibt mit $CuSO_4$ einen aus feinen, hellblaue… bestehenden Niederschlag, mit $FeCl_3$ eine gelbbraune, amo… mit $Co(NO_3)_2$ eine Abscheidung von langen, glänzenden, … färbten Nadeln. *3, 6-Diphenylpyridazin*, $C_{16}H_{12}N_2$, durch … Säure über ihren Smp., farblose, perlmutterglänzende, gro… schwer l. in A., unl. in W., Smp. 221 bis 222°. *HCl-Sal…* filzte, schwach gelbliche Nadeln. *Au-Doppelsalz*, feine, … *Pt-Doppelsalz*, hellbräunlich gefärbter Niederschlag. *Salze d…* *maleïnsäure: K-Salz*, $C_{18}H_{10}O_6K_2$, kleine, weiße Blättche… $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$, mikrokristallinischer Niederschlag. *Dibenzo…* *ester (trans-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester)*,



durch Umlagerung aus dem Maleïnsäureester durch eins… hitzen desselben mit der drei- bis vierfachen Menge Anilin … ausgebildete, farblose, trikline Prismen, unl. in W., schwer … Smp. 87 bis 88°, gibt mit Hydrazinhydrat ebenfalls Diphe… dicarbonsäureester und löst sich in konz. H_2SO_4 mit schw… Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht. *Salze d…* *fumarsäure: K-Salz*, $C_{18}H_{10}O_6K_2$, Kristall-A. enthaltende, … flache Nadeln oder längliche Blätter. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{10}O_6Ag$… skopischen zugespitzten Prismen bestehender, schwach gelb… schlag. *Dibenzoyläpfelsäure*, $C_{18}H_{14}O_7$, l. in Ä., A., Eisessi… Chlf., Bzl., Ligroin, gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 d… violette Farbenrk., welche auch der Dibenzoylfumarsäureest…

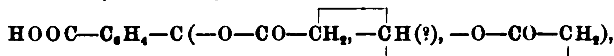
Josef Landau. Über gemischte Ester der Cochenil… Vf. stellte die *Cochenillesäure* nach den Angaben von Liebe… Voswinckel[2]) durch Oxydation von Carminsäure bzw. Coc… mit Kaliumpersulfat dar und führte dieselbe in den Tet… und die Trimethylestersäure über. *Cochenillesäure*, C_6H… $(COOH)_3$], schwach gelblich gefärbte, kristallinische K… 222 bis 224°. *Cochenillesäure-Tetramethylester*, $C_6H[-$… $-(COOCH_3)_3]$, aus dem Ag-Salz durch fünfstündiges … überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 1… Nadeln oder Blättchen aus W. oder Methyl-A., Smp. 111 bis 1… *Cochenilletrimethylestersäure*, $C_6H[-CH_3, -OCH_3, -COOH =$… Nadeln aus Methyl-A.-W., schm. bei 58 bis 62° und nach d… im Vakuum-Exsiccator bei 85 bis 87°, geht beim Erhitzen … methylat bzw. Silberoxyd und Jodmethyl im geschlossenen … Tetramethylester über. Beim Behandeln mit 5%igem, w… oder 25%igem, wäss. KOH geben beide Ester nicht … Methylcochenillesäure, sondern direkt Cochenillesäure.

---

[1]) Ber. 33, 2442—2446. — [2]) Daselbst 30, 688; JB. f. 18…

John McCrae und T. S. Patterson. Acetyl- und Phenacetyl-
vate des Diäthyl-d-tartrats [1]). — Vff. haben den Einfluß festzustellen
ıcht, welchen die Temperatur auf das spez. Drehungsvermögen der
no- und *Diacetylverb.* und der *Mono*- und *Diphenacetylverb. des Di-*
yl-d-tartrats ausübt. Während die beiden ersteren Verbb. einen posi-
n Drehungskoëffizienten aufweisen, haben die beiden letzteren einen
ativen, und während derselbe bei der Monoacetylverb. größer ist
bei der Diacetylverb., ist er bei der Monophenacetylverb. kleiner
bei der Diphenacetylverb. Der Temperaturkoëffizient der Diäthyl-
rtrate nimmt von den Acetylverbb., wo er einen beträchtlichen posi-
n Wert hat, durch die Mono-, Di- und Triacetylverbb. ab und erhält
den Phenacetylverbb. einen negativen Wert. *Monophenacetylverb.*
Diäthyl-d-tartrats, $C_{16}H_{20}O_7$, farbloses, dickes, nicht erstarrendes
Diphenacetylverb. des Diäthyl-d-tartrats, $C_{24}H_{26}O_8$, dickes, gelb-
es Öl. *Wt.*

Rudolph Fittig und Oskar Gottsche. Einwirkung von Phtal-
reanhydrid auf tricarballylsaures Natrium [2]). — Bei der Einw. von
alsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium erhält man das *Keto-*
cton der β-Phtaloylglutarsäure, welches eine einbasische Säure ist
l sich in sd. W. zum Teil unverändert löst, zum Teil in die dreibasische
onsäure, die *β-Phtaloylglutarsäure*, umgewandelt wird. Letztere gibt
n Behandeln mit 4%igem Na-Amalgam in alkalischer Lsg. die *Carb-*
phenylbutyrolactonessigsäure. Aus dieser die dreibasische Oxysäure
erhalten, gelang nicht, wohl aber die Darst. von Salzen dieser Säure.
odilacton der β-Phtaloylglutarsäure,



$$HOOC—C_6H_4—C(—O—CO—CH_2,—CH(?),—O—CO—CH_2),$$

ne, farblose Nadeln aus Chlf., ll. in A. und Aceton, sehr schwer l. in
unl. in CS_2 und Ligroin, Smp. 208°. *β-Phtaloylglutarsäure*, HOOC
$_6H_4$–CO–CH(CH_2COOH)$_2$, kleine Nädelchen aus Ä., ll. in Aceton, fast
. in Chlf., unl. in Ligroin, besitzt keinen eigentlichen Smp. *Ca-Salz*,
$(C_{13}H_9O_7)_2Ca_3 . 5H_2O$, kleine, warzenartige Aggregate, unl. in A. *Ba-*
z, $(C_{13}H_9O_7)_2Ba_3$, $9H_2O$, kristallinische Masse. *Ag-Salz*, $C_{13}H_9O_7Ag_3$,
ßer, flockiger Niederschlag. *Carboxyphenylbutyrolactonessigsäure*,
$H_{12}O_6$, schöne, glänzende, 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Tafeln mit
ippten Flächen aus W. und besonders schöne, dem monosymmetri-
en System angehörende Tafeln aus Aceton, äußerst schwer l. in Ä.
l Chlf., unl. in Ligroin, Smp. 165°. *Ca-Salz*, $C_{13}H_{10}O_6Ca . 2H_2O$,
ine, harte Wärzchen, schwer l. in W. *Ba-Salz*, $C_{13}H_{10}O_6Ba . 6H_2O$,
sche, gut ausgebildete Nadeln, ziemlich schwer l. in kaltem W.
-Salz, $C_{13}H_{10}O_6Ag_2$, weißer, flockiger Niederschlag. *Salze der drei-*
ischen Oxysäure: Ba-Salz, $(C_{13}H_{11}O_7)_2Ba_3 . 10H_2O$, sehr ll. in W.
-Salz, $(C_{13}H_{11}O_7)_2Ca_3 . 10H_2O$, harte, weiße Körner, ll. in W.
-Salz, $C_{13}H_{11}O_7Ag_3$, weißer, flockiger Niederschlag. *Wt.*

Josef Landau. Über Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenille-
re [3]). — Vf. gelang es, vermittelst des Cochenillesäure-Tetramethyl-
ers die Wislicenussche Diketohydrindensynthese [4]) von der Phtal-

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1096—1110. — [2]) Ann. Chem. 314, 74—89. — [3]) Ber.
2446—2453. — [4]) Ber. 30, 1740; JB. f. 1897, S. 2104.

säure auf die Cochenillesäure zu übertragen. *Na-Salz des M diketohydrindendicarbonsäureesters*, $C_{15}H_{13}NaO_7$, aus dem Co Tetramethylester mit Na-Draht und Essigsäure-Methylester gefärbte, gut ausgebildete, 1 Mol. Kristallwasser enthalten aus W., schwer l. in A., unl. in Ä. *Methylmethoxydiketohydri säureester*, $C_{15}H_{14}O_7$, durch Zers. des Na-Salzes, orange bis 100° unter Zers. schm. Pulver, ll. in A., Ä., schwer l. geht bei der Verseifung in den *Methylmethoxydiketohydrind Methylester*, $C_{13}H_{12}O_5$, über, farblose, glänzend schimmer aus Methylalkohol, ll. in Methylalkohol und Aceton, schw unl. in kaltem W., Smp. 160 bis 161° unter Zers. *3,4-Diox methoxydiketohydrindencarbonsäure-Methylester*, $C_{20}H_{16}O_7$, catechualdehyds, braungelbe, undeutlich kristallinische prächtiger, intensiv rotvioletter Farbe, l. in verd. kaustis NH_3 und Soda, färbt die Tonerdebeize orangefarben, die E braun, Smp. 264 bis 266°. *Anhydrobismethylmethoxydike carbonsäure-Dimethylester*, $C_{26}H_{22}O_9$, durch dreistündiges Na-Salzes mit rauchender HCl im geschlossenen Rohre, hellg sll. in Ä., ll. in sd. Eisessig, schwer l. in sd. A., Bzl., l. i ischen und kohlensauren Alkalien und NH_3 mit prächti cochenilleähnlicher Farbe, Smp. 243 bis 244°. Eine vol seifung dieses Esters gelingt nicht, mittels der Alkalien g Verseifung der Carboxylgruppen, aber nicht die der Methox *bismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure-Monomethyle* hellgelbe Nädelchen aus Eisessig, schwer l. in A., Smp. *Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure*, C feine hellgelbe Nädelchen, schwer l. in sd. A., Smp. 294 b Zers.

Société chimiques des Usines du Rhone, an P. Monnet und Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstell und anderen Halogenderivaten der Fluoresceïngruppe mit trischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 108838][1]. — Man erhält *Eos* Reinheit bei Anwendung der theoretischen Menge von Ha man dieselben in den Anodenraum bringt und auf Fluor kalischer Lsg. einwirken läßt. Nebenprodd., wie sie bei der Darst. von Eosin, Erythrosin usw. auftreten, bilden sich b fahren nicht. Dargestellt wurden *Eosin*, *Erythrosin*, *bromier Di- und Tetrachlorfluoresceïne.*

John Theodore Hewitt und Bryan W. Perkins Kenntnis fluorescierender Substanzen. Teil I. Die Nitr Fluoresceïns[2]. — Während die Tetrabrom- und Tetrajo Fluoresceïns in alkalischer Lsg. deutliche Fluorescenz ze die korrespondierenden Nitroverbb. diese Eigenschaft nich suchten folgende derselben. *Diacetyldinitrofluoresceïn*, $C_{24}H$ Acetylierung von Dinitrofluoresceïnhydrat, rosettenförmig farblose Nadeln aus Eisessig, geht beim Kochen mit A. u von Essigäther in das Hydrat über, das sich in kalter NaO gelber Farbe löst und beim Kochen mit NaOH eine bl

[1]) Patentbl. 21, 448. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 1324—1334.

:ranatriumsalz des Dinitrofluoresceïnhydrat, $C_{20}H_8O_{10}N_2Na_4$, mit alkoh. OH, kristallinische, purpurrote Masse. *Wasserfreies Dinitrofluoresceïn*, $H_{10}(NO_2)_2O_5$, durch Erhitzen der Diacetylverb. mit 80%iger H_2SO_4, nariengelber Niederschlag, zeigt in alkoh. Lsg. keine Fluorescenz. *benzoyldinitrofluoresceïn*, $C_{20}H_8(NO_2)_2(CO{-}C_6H_5)_2O_5$, mittels Benzoyl- orids, glänzendes, farbloses, aus mikroskopischen, rhomboidalen Tafeln stehendes Pulver, ziemlich ll. in Aceton, Essigäther, Pyridin, schwer l. A., Bzl. *Tetranitrofluoresceïn* von von Baeyer[1]) erwies sich als das drat $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_6$ und nicht als die wasserfreie Verb. $C_{20}H_8O_{13}N_4$, von Baeyer sie aufgefaßt hatte. *Na-Salz*, $C_{20}H_8N_4O_{14}Na_2 \cdot 8H_2O$, ine, glänzende, rote Tetraëder. *Ba-Salz*, $C_{20}H_8N_4O_{14}Ba \cdot 4H_2O$, kleine, e Kristalle. *Acetylverb.* explodiert leicht. Vff. ziehen aus ihren Unter- chungen den Schluß, daß der Eintritt von Nitrogruppen in das Fluores- n-Mol. in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen die Fluorescenz in alischer Lsg. aufhebt, was davon herrührt, daß der gewöhnliche enollacton- und Chinonoidcarboxylsäure-Tautomerismus des Fluores- ns durch einen sekundären Tautomerismus zwischen den Nitro- und enolhydroxylgruppen aufgehoben wird. Gleichzeitig wird der Pyron- g so abgeschwächt, daß W. leicht unter Bildung eines wahren Phtaleïns diert wird. *Wt.*

Richard Meyer. Über gefärbte Schwefelverbindungen der Di- enyl- und Triphenylmethanreihe. I.[2]). — Vf. studierte behufs Ge- nnung neuer Beiträge zur Frage der Beziehungen zwischen chemischer s. und Fluorescenz organischer Verbb. den Einfluß des Austausches n O gegen S bei solchen Verbb. und zog aus seinen Untersuchungen gende Schlüsse: In den Körpern der Fluoresceïngruppe läßt sich der des Pyronringes durch Schmelzen mit Alkalisulfid gegen S aus- ıschen; die Rk. scheint aber an die Anwesenheit von OH-Gruppen, w. an den sauren Charakter der betreffenden Körper gebunden zu n. Durch Schmelzen mit P_2S_5 tritt S an die Stelle von O in den ctonring und die Ketogruppe, während der Pyron-O unberührt bleibt. ese Umsetzung erfolgt, im Gegensatz zu der vorigen, leicht an OH- ien Körpern. Der in den Pyronring eingetretene S ist in demselben ır fest gebunden, dagegen wird der S des Thiolactonringes und der ioketogruppe sehr leicht wieder durch O substituiert. Hinsichtlich r Fluorescenz ergeben sich keine bestimmten Regelmäßigkeiten. Bei m Xanthon wird die Fluorescenz durch den Eintritt je eines S-Atoms Stelle von O, sowohl in der Ketogruppe wie im Pyronringe, bedeutend höht; sobald aber beide O-Atome durch S ersetzt sind, wird sie wieder el schwächer. Ebenso zerstört der S die Fluorescenz des Fluorans im Eintritt in den an der Fluorescenz an sich ganz unbeteiligten ctonring fast vollständig; beim Fluoresceïn wird sie durch Schwefelung s fluorophoren Pyronringes bedeutend geschwächt, durch Schwefelung r OH-Gruppen bzw. der OH- und Chinongruppe ganz vernichtet. e intensive Färbung der besprochenen Thiolactone und Thioketone im gensatz zu der Farblosigkeit der S-freien Verbb. ist ein neuer Beweis r die stark chromophoren Eigenschaften des S in gewissen Atomverbb. e chromophore Natur der Ketogruppe ist an sich nur schwach und

[1]) Ann. Chem. 183, 33. — [2]) Ber. 33, 2570—2576.

bedarf bestimmter unterstützender Umstände, um sie in die
treten zu lassen. Die Thioketo- und Thiolactongruppe bzw.
an C gebundene S ist ein viel stärkerer Chromophor. Be
sind auch die Smpp. der besprochenen Körper im Vergleic
der entsprechenden O-Verbb. In der Fluoranreihe schm. a
niedriger als ihre O-Analogen; bei dem an sich niedrig sch
phtalid bewirkt dagegen die S-Substitution eine Erhöhung de
Xanthon wird der Smp. durch Eintritt des S in die CO-Grupp
durch Eintritt in den Pyronring dagegen erhöht. Für die
des Fluorans bzw. Fluoresceïns schlägt Vf. schließlich f
zifferung vor: $\overset{[3]}{O}-\overset{[2]}{CO}-C_6H_4-C[-C_6H_3(OH)-\overset{[4]}{O}-\overset{[1]}{C_6H_3}(OH)]$, [5]
Wylersche Körper[1]) den Namen *1-Thiofluorescein* und
mannsche Körper[2]) den Namen *4,5-Dithiofluorescein* erhalte

Richard Meyer und J. Szanecki. Über gefärb
verbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe. II.
schreiben die von ihnen dargestellten S-Verbb. des Fluorans,
und Xanthons. *2,3-Dithiofluoran*, $S-CS-C_6H_4-C(-C_6H_4-$
aus Fluoran mit P_2S_5, dicke, hochrote Nadeln, ll. in Ä., Bzl.,
l. in A., unl. in W., Smp. 155° bis 156°, wird durch alk
Fluoran, durch alkoh. NaOH und Zn-Staub in Hydrofluora
geführt und gibt bei der Dest. mit gebranntem Kalk Phen
und wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff. *Dithiofluoresceï*
thiodichlorfluoran), $S-CS-C_6H_4-C(-C_6H_3Cl-,-C_6H_3Cl)O$,
ceïnchlorid mit P_2S_5, hellrote Kriställchen, ziemlich ll. in C
schwer l. in A., unl. in W., Smp. 196 bis 197°. *Dithiodip*
$S-CS-C_6H_4-C(C_6H_5)_2$, aus Diphenylphtalid mit P_2S_5, zieg
matische Nadeln, ll. in Ä., Bzl., schwer l. in A., unl. in W
bis 162°. *Xanthion*, $CS(-C_6H_4-,-C_6H_4-)O$, aus Xanthon mit
sich als völlig identisch mit dem von C. Graebe und P. R
schriebenen Körper. *Dithioxanthon (Thioxanthion)*, $CS(-C_6H_4$
aus Thioxanthon mit P_2S_5, gelbes, gegen 215° unter Zers. s
1-Thiofluoresceïn, $O-CO-C_6H_4-C[-C_6H_3(OH)-S-C_6H_3($
nach den Angaben von M. Wyler[5]), hochrotes, amorphes
unter Zers. schm. Pulver. *1-Thiofluoresceïnbromid*, O–
$(-C_6H_3Br,-C_6H_3Br-)S$, mittels PBr_5, braunes, aus kugelige
bestehendes Pulver, ll. in sd. Bzl. und Chlf., unl. in W., Sm

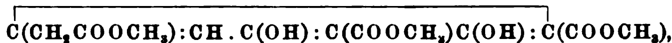
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in
Verfahren zur Herstellung von Phtaleïnfarbstoffen aus Sul
des Fluoresceïns. [D. R.-P. Nr. 116415][6]). — Die durch
Fluoresceïns mit den Chloriden der aromatischen Sulfosäure
Sulfosäureester des Fluoresceïns werden mit primären oder
Basen der fetten oder aromatischen Reihe umgesetzt. So

---

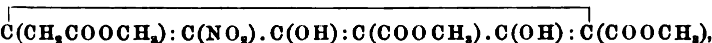
[1]) Inaug.-Dissert. Zürich 1894. — [2]) Ber. 32, 1127; JB. f.
— [3]) Ber. 33, 2577—2584. — [4]) Ber. 32, 1688; JB. f. 1899
[5]) Inaug.-Dissert. Zürich 1894. — [6]) Patentbl. 21, 1609.

ch Behandeln des *p-Toluolsulfosäureesters des Fluoresceïns* (durch hitzen von trockenem Fluoresceïn mit p-Toluolsulfochlorid durch ige Stunden auf 140°, ll. in Bzl., Smp. 163 bis 165°) mit salzsaurem nethylamin bei Ggw. von $ZnCl_2$ und Kalk bei 220° *Tetramethylrhod-in* neben etwas Rhodol, welches leicht durch kochende NaOH entfernt rden kann. Verwendet man statt des salzsauren Dimethylamins das zsaure Diäthylamin, so erhält man weit weniger *Tetraäthylrhodamin*, für aber in guter Ausbeute *Diäthylrhodol*. Salzsaures Monoäthylamin ert neben symmetrischem *Diäthylrhodamin Monoäthylrhodol*, das in alkalien leicht, in Säuren schwerer mit rötlich gelber Fluorescenz l. Essigsäure fällt die Monoäthylrhodolbase aus ihrer alkalischen Lsg. Form eines flockigen ziegelroten Niederschlages. Mit salzsaurem ilin bzw. Anilin und p-Toluolsulfosäurefluoresceïnester entsteht der n Violamin analoge, wie dieses leicht sulfurierbare Farbstoff. *Oett.*

F. W. Dootson. Kondensation des Acetondicarbonsäure-Dimethyl-ers. Konstitution der Orcintricarbonsäureester [1]). — Während Aceton-arbonsäure-Diäthylester erst beim Erhitzen mit Na sich zum Orcinol-carbonsäure-Triäthylester kondensiert [2]), findet die analoge Konden-ion des *Acetondicarbonsäure-Dimethylesters* schon beim Erhitzen für h auf 170 bis 180° (unter Abspaltung von Methylalkohol) statt. *cintricarbonsäure-Trimethylester*,


$C(CH_2COOCH_3):CH.C(OH):C(COOCH_3)C(OH):C(COOCH_3)$,

ße, nahezu farblose Nadeln, ll. in A., Bzl., Eisessig, wl. in W., Smp. 4 bis 145° (unkorr.). Die verd. wäss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine dunkel-une Färbung. Durch Erwärmen mit verd. NaOH wird der Ester seift zur *Dihydrophenylessigsäure*, deren Pb-Salz, $(C_8H_7O_4)_2Pb, 2H_2O$, lysiert wurde. Mit HNO_3 (D. 1,40) liefert der Ester glatt und in t quantitativer Ausbeute *Nitroorcintricarbonsäure-Trimethylester*,


$C(CH_2COOCH_3):C(NO_2).C(OH):C(COOCH_3).C(OH):C(COOCH_3)$,

p. 157 bis 158° (unkorr.). Der analog dargestellte *Nitrotriäthylester*, $H_{19}O_{10}N$, schm. bei 98 bis 99° (unkorr.). Beide lösen sich in Alkalien blutroter Farbe. Bei der Verseifung mit verd. wäss. NaOH spaltet nitrierte Trimethylester CO_2 ab und liefert *Nitroorcindicarbonsäure*,

$CH_2COOH):C(NO_2).C(OH):CH.C(OH):C(COOH)$, Smp. 197 bis 198° korr., Zers.), ll. in W., A., Eisessig, unl. in Bzl., Chlf., P. Ä. Bei der duktion mit Sn + HCl oder mit NaOH + Al liefert der Nitrotrimethyl-er unter Abspaltung von CH_3OH *Dimethyldihydroxyoxindoldicarbon-re-Dimethylester*, $C(CH_2CO):C(NH).C(OH):C(COOCH_3).C(OH):C$ $OOCH_3)$, Nadeln, wl. in den üblichen Lsgs.-Mitteln, Smp. 260 bis 265° korr., Zers.). Auch der homologe *Diäthylester*, $C_{14}H_{15}O_7N$, Smp. 235 236° (unkorr., Zers.), wurde durch Reduktion des Nitrotriäthylesters

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1196—1202. — [2]) Vgl. Cornelius und Pechmann, . 19, 1446; JB. f. 1886, S. 1277 f.; Pechmann und Wolman, Ber. 31, 4; JB. f. 1898, S. 1901; Jerdan, Chem. Soc. J. 71, 1106; 75, 808; JB. f. 7, S. 1938; f. 1899, S. 1882.

(s. o.) dargestellt. Durch obiges Verhalten bei der Nitri angegebene Konstitution der Orcintricarbonsäureester bew

O. Doebner. Synthese der Phtalidtricarbonsäure dicarbonsäure, ein neuer Übergang aus der Fettreihe zur — Die bei der Einw. von essigsaurem Kalium auf dich Kalium entstehende Lsg. des K-Salzes der Diacetyldioxyes densiert sich mit Brenztraubensäure in Ggw. von Alkal bis 80° zu einer *Phtalidtricarbonsäure*, $C_{11}H_6O_8$, welche mit W. unter Abspaltung von CO_2 in die *Phtaliddicarbons* übergeht. Dieselbe wird auch direkt erhalten, wenn die statt bei 70 bis 80° bei 100° vorgenommen wird, sie geht be mit KOH in eine *Methylbenzoltricarbonsäure*, $C_{10}H_8O_6$, ü in alkalischer Lsg. durch $KMnO_4$ zu der vierbasischen $C_6H_2(COOH)_4$, oxydiert. *Phtalidtricarbonsäure*, C_6H_2[– –O),–CO, COOH,–COOH], farblose Nadeln, ll. in A. und bis 280°. *Phtaliddicarbonsäure*, C_6H_2(–CH_2–O, –CO, –C . $2H_2O$, konzentrisch gruppierte, farblose Blättchen, unl. P. Ä., schwer l. in Ä., ll. in A. und Aceton, Smp. 28 $C_{10}H_4O_6Ba.4H_2O$, sternförmig übereinander liegende Sä $C_{10}H_4O_6Sr.8H_2O$, nadelförmige Kristalle, schwer l. in $C_{10}H_4O_6Ca.6H_2O$, nadelförmige Kristalle. Ag-Salz, volum Niederschlag. *Diäthylester*, $C_{10}H_4O_6(C_2H_5)_2$, lange Nadeln l. in W., Ä., Bzl., Smp. 112°. *Dianilid*, $C_{10}H_4O_4(NHC_6H_5)$ lose Tafeln, unl. in W., sd. A., Bzl., P. Ä., schm. über 3 Phtaliddicarbonsäure Phtalid abzuspalten, gelang auf keine *benzoltricarbonsäure*, C_6H_2[–CH_3, ≡$(COOH)_3$], lange Nade Smp. ungefähr 315°. *Benzoltetracarbonsäure (Prehnitsäure)*, . $2H_2O$, lange, konzentrisch gruppierte Prismen, schwer Chlf., P. Ä., CS_2, sll. in A. und sd. W., Smp. 238°. Aus de Prehnitsäure durch Oxydation der Phtaliddicarbonsäure m werden, daß auch in letzterer die Seitenketten in der Stel vorhanden sind.

W. R. Orndorff und C. E. Brewer. Die Konstitutio und Coeruleïns. [Vorläufige Mitteilung][2]). — Vff. zeigten Buchka[3]) als *Hydrogalleïn* und *Hydrogalleïnacetat* bezei nicht existieren, und daß das von Buchka als *Gallol* bez in Wirklichkeit *Gallin* ist. Das *Hydrogalleïn*, *Gallin* u Buchka sind ein und dieselbe Verb. und besitzen die f angegebene Konstitution. Galleïn ist, wie schon von B statiert hat, das Phtaleïn des Pyrogallols, und das *Gallin* spondierende Phtalin. Bezüglich des *Coeruleïns* wies Vf. d dasselbe als ein Derivat des Anthragallols erscheint.

G. Grassi und G. Tomarchio. Über die bei der Bisdihydrosantinsäure erhaltenen Bis-p-dimethyl-o-carbo

[1]) Ann. Chem. **311**, 132—146. — [2]) Amer. Chem. J. 2 [3]) Ber. **14**, 1326; Ann. Chem. **209**, 249; JB. f. 1881, S. 5 Herzig, Monatsh. Chem. **13**, 426; JB. f. 1892, S. 1540. — 555, 663; JB. f. 1871, S. 441.

dimethylphtalsäure [1]). — Vff. erhielten bei der Oxydation der nach Angaben von G. Grassi [2]) aus dem Santonon gewonnenen *Bisdihydrotinsäure* mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. ein Gemisch von 2 Säuren, che durch ihre Ba-Salze getrennt wurden. Das in W. l. Ba-Salz ies sich als dasjenige der *Bis-p-dimethyl-o-carboximtsäure*, das darin . als das Ba-Salz der *Bis-p-dimethylphtalsäure*. *Bis-p-dimethylrboximtsäure*, $C_{24}H_{22}O_8$. *Ba-Salz*, $C_{24}H_{18}O_8Ba_2$, weißer Niederschlag, ı W. *Ag-Salz*, $C_{24}H_{18}O_8Ag_4$, unl. in W. *Bis-p-dimethylphtalsäure*, $H_{18}O_8$. *Ba-Salz*, $C_{20}H_{14}O_8Ba_2$, unl. in W. *Wt.*

C. Liebermann, P. Höring und F. Wiedermann. Über Abımlinge der Carminsäure [3]). — Vff. haben eine Anzahl der Carminre nahestehender und als rein erkennbarer Abkömmlinge untersucht, die empirische Formel der *Carminsäure* festzulegen. Diese ist sehr ırscheinlich $C_{22}H_{22}O_{13}$; die Carminsäure enthält eine Carboxylgruppe, sie CO_2 abzuspalten vermag. *Carminsaure Salze*: Saures Ag-Salz, $H_{21}O_{13}$.Ag, kristallinischer, orangefarbener Niederschlag. *Äthylamin-*, $C_{22}H_{22}O_{13}(C_2H_5NH_2)_3$, braune, metallglänzende Nädelchen (aus A.), . in W. und Ä. *Benzylaminsalz*, $C_{22}H_{22}O_{13}(C_7H_7NH_2)_3$, Aussehen die letzte Verb. *Hexabenzoylcarminsäure*, $C_{22}H_{16}O_{13}(C_7H_5O)_6$, aus minsäure (2 g) und Benzoylchlorid (5 ccm) bei 70 bis 110°; orangeenes Pulver, ll. in Bzl. und Ä. *Dibromcarminsäurehydrobromid*, $H_{20}O_{13}Br_2$.HBr, entsteht durch Einw. von Br (10 g) auf eine Lsg. von ;) Carminsäure in 50%iger Essigsäure (50 g) bei —6 bis —1°; wird ch sd. W. und Eisessig in BrH, CO_2 und Decarboxydibromcarminre gespalten; sehr leicht zersetzlich; citronengelbe Kriställchen, unl. V. *Decarboxydibromcarminsäure*, $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$, rote Nädelchen, unl. kaltem, ziemlich schwer l. in sd. W., färbt die Beizen wie Cochenille die Färbeeigenschaften der Cochenille beruhen also nicht auf der in ger Verb. abgespaltenen COOH-Gruppe. *Decarboxyhexabenzoyldibromninsäure*, $C_{21}H_{14}O_{11}Br_2(C_7H_5O)_6$, Darst. wie bei der Hexabenzoylminsäure, orangerot, Smp. 160 bis 170° unter Zers., unl. in Alkali. *arboxyhexaacetyldibromcarminsäure*, $C_{21}H_{14}O_{11}Br_2(C_2H_3O)_6$, aus Deoxydibromcarminsäure, Essigsäureanhydrid, Na-Acetat. Orangeenes Pulver. Vff. geben verbesserte Vorschriften zur Darst. der *Bromnine* an. *p-Toluidinsalz des β-Bromcarmins*, $C_{11}H_5O_4Br_3 . C_7H_9N$, Nadeln; die Salze des β-Bromcarmins mit organischen Basen sind zur nnung dieser Verb. von α-Bromcarmin geeignet, da α-Bromcarmin er den angegebenen Bedingungen keine Salze liefert. *Schm.*

Pio de Stefani. Versuche, aktive Isomere der Hydro- und der ahydromellithsäure zu erhalten [4]). — Vf. versuchte vergeblich, vertelst des Penicillium glaucum und des Aspergillus niger bzw. des icillium glaucum und des Mucor mucedo die *Hydro-* und die *Hexaromellithsäure* in optisch-aktive Isomere überzuführen. *Wt.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 122—127. — [2]) Daselbst **23**, I, 58; JB. f. 1893, 367. — [3]) Ber. **33**, 149—159. — [4]) Gazz. chim. ital. **30**, I, 187.

Aldehyde.

Société chimique des Usines du Rhone, anc[t]
P. Monnet u. Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstell[u]
scher Aldehyde. [D. R.-P. Nr. 107722][1]). — Im Verfahren
Nr. 101221[2]) ist ein Überschuß des mit MnO_2 und H_2SO_4
den Körpers nicht nötig, hingegen scheint es vorteilhaft, di
H_2SO_4 zu vermehren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in
Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde. [D. R.-P. N
— Bei der Oxydation aromatischer Dibenzylamine tritt ein
von Aldehyd ein: $\begin{matrix}RCH_2\\RCH_2\end{matrix}>NC_6H_5 + O = R.C\lessgtr^{O}_{H} + RC$
Das entstehende monobenzylierte Amin kann auch nach Paten
in Benzylidinanilin übergehen und dieses durch Mineralsäur[e]
und Amin gespalten werden, so daß man aus dem Dibenz
Benzylgruppen als Aldehyd abspalten kann. So erhält man
o- und *p-Nitrobenzaldehyd* aus Dibenzylanilin, Dibenzyltolu
benzylxylidin oder aus den Dibenzylverbb. der Sulfosäuren
bzw. aus den entsprechenden o- und p-Nitroverbb.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfel
zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden. [D. R.-P. N
— Im Verfahren des Patents Nr. 101333[6]) kann das Alun
auch wegbleiben. Das so abgeänderte Verfahren führt beson
wendung von mehrwertigen Phenolen zu günstigen Ergebn

Th. Curtius. Darstellung von aromatischen Aldehy
zugehörigen Säuren mittels Hydrazin[7]). — Als Davidis
hydrat auf Traubenzucker in sehr schwach alkalischer La
wirken lassen, glaubte er zu einem Osazon gelangt zu s
4 Moll. Benzhydrazid mit 1 Mol. Glucose in Rk. getreten
Pinkus, welcher auf Veranlassung von E. Fischer di
welche mit der Entstehung der Phenylosazone im Widersp[r]
wiederholte, sollte nun bei dieser Rk. ein Gemisch von
des Glyoxals und des Methylglyoxals, hervorgegangen du
des Zuckermol., entstehen. Vf., der jetzt den Versuch wi
zeigt, daß weder das eine, noch das andere genannte Rk.-P
sondern vielmehr *Benzalbenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}ON_2$ =
$.N:CH.C_6H_5$, vom Smp. 204 bis 205° resultiert, welche
sehr leicht aus Benzaldehyd und Benzhydrazid in wäss.
werden kann. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wird *Ben*
gespalten: $C_6H_5CONH.N:CH.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5C$
$+ C_6H_5CHO$. Der Zucker ist nun, wie weitere Versuche g
bei obiger Rk. gar nicht nötig, sondern es ist eine Rk. d
azids in alkalischer Lsg. für sich, wobei das Säurehydraz[i]
brauch des Hydrazins Selbstreduktion erfährt. Es sind

---

[1]) Patentbl. 21, 218. — [2]) Daselbst 20, 77; vgl. JB. f. 18
[3]) Patentbl. 21, 712. — [4]) Vgl. JB. f. 1897, S. 2107. — [5]) Paten
[6]) Daselbst 20, 77; vgl. JB. f. 1899, S. 1894. — [7]) Ber. 33,
[8]) Ber. 29, 2310; vgl. JB. f. 1896, S. 993.

ssung des Vfs. von Melsbach tertiäre Hydrazone, R.CONH.N IR, dargestellt und durch Dest. mit verd. H_2SO_4 in die zugehörigen ehyde übergeführt worden. In alkalischer Lsg. gehen nach Melsh die Säurehydrazide schließlich in Aldazim über. *Tr.*

Johannes Thiele und Ernst Winter. Über Oxydationen bei enwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure [1]). — Als Vff. hylierte aromatische Verbb. in Ggw. von Essigsäureanhydrid und O_4 oxydierten, ging CH_3 in CHO über und es resultierte das Diat des entsprechenden Aldehyds. o- und p-Nitrotoluol geben unter hen Bedingungen o- und p-Nitrobenzaldehyddiacetat, aus p-Kresylat entsteht p-Oxybenzaldehydtriacetat, aus Trioxytoluol das Pentaat des Oxyhydrochinonaldehyds, während die drei Xylole die Tetraate der drei Phtalaldehyde geben. Durch Verseifen solcher Acetate innt man die freien Aldehyde. Das angewandte Oxydationsverfahren and darin, daß die zu oxydierende Substanz in einem Gemisch von gsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 gelöst und bei niederer Temperatur r heftigem Rühren allmählich mit fester CrO_3 versetzt wurde. Wird Reaktionsmasse durch gebildetes $Cr_2(SO_4)_3$ zu zäh, so verd. man Eisessig. Nach beendeter Rk. gießt man auf Eis, wobei die Aldehydate meist ausfallen. Muß man sie ausäthern, so entfernt man aus Ätherextrakt die Essigsäure mit Na_2CO_3. *p-Nitrobenzaldehyddiat*, $C_{11}H_{11}O_6N = NO_2.C_6H_4.CH(OCOCH_3)_2$, weiße Prismen (aus A.), . 125°. *o-Nitrobenzaldehyddiacetat*, $C_{11}H_{11}O_6N$, weiße Prismen (aus roin), Smp. 87 bis 88°. *p-Oxybenzaldehydtriacetat*, $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3CO$ $C_6H_4.CH(OCOCH_3)_2$, wird aus *p-Kresylacetat*, $C_9H_{10}O_2$ (farbloses Sdp. 208 bis 209°), durch obige Reaktion erhalten. Das Aldehydat bildet breite, schief abgeschnittene Prismen (aus Ligroin), Smp. bis 94°. *Trioxybenzaldehydpentaacetat*, $C_{17}H_{18}O_{10} = (CH_3CO.O)_3$ $H_2CH(OCOCH_3)_2$, weiße, verfilzte Nadeln, Smp. 130°. Dieser aus xytoluolacetat gewonnene Körper läßt sich auch durch Behandlung von Gattermann und Koebner [2]) beschriebenen *Oxyhydrochinonhyds* mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 gewinnen. *Terephtalaldehydacetat*, $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$, weiße Blättchen (aus Smp. 164°. Durch Kochen mit verd. HCl entsteht aus dem Tetraat der bei 115 bis 116° schm. *Terephtalaldehyd*, $C_8H_6O_2$. *Isophtalhydtetraacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$, farblose Prismen (aus Methylalkohol), Smp. °. Kochen des Acetats mit verd. HCl liefert den bei 89° schm. *Isolaldehyd*, $C_8H_6O_2$. *o-Phtalaldehydtetraacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$, kleine, bei bis 133° schm. Kristalle (aus Methylalkohol). Destilliert man das aacetat im Dampfstrom in Ggw. 5%iger H_2SO_4 und schüttelt das Na_2SO_4 gesättigte Destillat mit Essigäther aus, so geht in letzteren *o-Phtalaldehyd*, $C_8H_6O_2$, ein und wird aus einem Gemisch von Ligroin P. Ä. in gelblichen, schwach nach Benzaldehyd riechenden Kristallen Smp. 55 bis 56° erhalten. Der Aldehyd ist ll. in W. Die mit einigen ofen NH_3 versetzte wäss. Lsg. färbt sich beim Ansäuern mit Essige tief dunkelviolett und scheidet gleich darauf unter Entfärbung der einen tiefblauschwarzen, sehr voluminösen Niederschlag ab. Einw.

---

[1]) Ann. Chem. 311, 353—362. — [2]) Ber. 32, 282; vgl. JB. f. 1899, 894.

von NH_2OH auf o-Phtalaldehyd führt zu der schon von M beschriebenen *Verb.* $C_8H_6O_2N_2$ (Smp. 251° unter Zers.). Di weißen Nadeln (aus A.) erhaltene Verb. enthält 2 H-Atom das zu erwartende Dioxim.

Jos. Hanuš. Quantitative Bestimmung der Aldehyde azine [1]). — Vf. hat verschiedene Methoden zur Bestimmung v ausprobiert und schließlich, um eine möglichst quantitative von *Vanillin* zu erreichen, das Verhalten desselben gegen Hydrazine geprüft. *Benzoylhydrazon des Vanillins*, $C_{15}H$ aus wäss. Lsg. nicht quantitativ gefällt. Lange, weiße 124,5°. Nicht zu gebrauchen ist ferner die Abscheidung als *Benzylphenylhydrazon*, da sich A. zum Auswaschen nic läßt und W. aus der alkoh. Lsg. auch Hydrazin abscheide nicht geeignet ist das *Diphenylhydrazon*, da es beim Filt Filter geht. Das *α-Naphtylhydrazon*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (kugelig Xylol, Smp. 140°), ist im Goochtiegel schwer zu filtriere waschen. Durch β-Naphtylhydrazinchlorhydrat läßt sich wäss. Lsg. bei fünfstündigem Stehen quantitativ als *β-Nap* $C_{18}H_{16}O_2N_2$, abscheiden. Dasselbe bildet mehr oder wen Kristalle vom Smp. 179 bzw. 182°. Bei der quantitativen Best das Hydrazon im Goochtiegel gesammelt, mit heißem W. ge dann bei 90° getrocknet. Das *Vanillindiphenylendihydrazon*, wird unvollkommen abgeschieden und zers. sich beim Tro vorzüglich eignet sich zur quantitativen Bestimmung das *p-* *hydrazon*, $C_{14}H_{13}BrO_2N_2$, Kristalle (aus Xylol), Smp. 145,5°. tativen Bestimmung läßt man die Komponenten in wäss. aufeinander einwirken, sammelt im Goochtiegel und trock Etwa vorhandene Vanillinsäure beeinflußt diese Bestimmu

A. Haller. Über eine neue Reaktion, welche gewiss Aldehyde gegenüber Natriumborneol zeigen [2]). — Nach stehen beim Erhitzen von Benzaldehyd mit CH_3ONa Benz der Methyl-, sowie der Benzylester der Benzoësäure. Um nun *Benzaldehyd* und *Borneolnatrium* miteinander reagie die Komponenten in P. Ä. zusammen. Die Mischung erwär bei, nach beendigter Rk. neutralisiert man mit Eisessig, entfernt aus der äth. Fl. mittels Na_2CO_3 die Benzoësäure u dann das Rk.-Prod. Hierbei geht erst Borneol, dann ein gleitendes Öl und schließlich kristallinischer *Benzylidenc* Derselbe schm. bei 95 bis 96°. Denselben Benzylidencampher kungen im Drehungsvermögen ($[\alpha]_D + 424{,}53$ bis $+ 437{,}$ Lsg.) erhielt Vf., als er als Ausgangsmaterial 1. künstliches etwas Isoborneol enthielt, 2. ein fast reines Isoborneol und drehendes Borneol wählte. Bei der genannten Rk. geht N in Natriumcampher über, und letzterer kondensiert sich mit Der bei dieser Umsetzung frei werdende H führt möglic Benzaldehyd in Benzylalkohol über. Vf. hat auch andere l-Borneol einwirken lassen. *l-o-Methoxybenzylidencamph*

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 531—537. rend. 130, 688—691.

cylidencampher), aus Methylsalicylaldehyd bereitet, Smp. 93 bis 94°, — 414° 58′. *l-p-Methoxybenzylidencampher (l-Anisylidencampher)*, p. 125°, $[\alpha]_D$ — 528° 17′. *l-Piperonylidencampher*, feine, bei 159,5° m. Nadeln, $[\alpha]_D$ — 393° 8′. Diese Rk. soll noch auf andere Alkohole, onders cyklische Körper, ausgedehnt werden. *Tr.*

P. N. Raikow. Doppelverbindungen von aromatischen Aldehyden l aromatischen Estern mit Orthophosphorsäure [1]). — Als Vf. zwecks ymerisation von *Benzaldehyd* denselben mit konz. H_3PO_4 in einer verschlossenen Flasche 10 Tage belichtete, war das flüssige Gemisch eine kristallinische Masse verwandelt, in der wohl eine ähnliche Doppelb. vorliegt, wie sie Klages bei gewissen Ketonen beobachtet hat. den verschiedenen vom Vf. geprüften Aldehyden der Fett- und nzolreihe gaben Form-, Acet-, Valer-, Önanth-, Zimt- und Cuminaldehyd ne Doppelverb. mit H_3PO_4, während solche leicht mit *Benzaldehyd* l *Anisaldehyd* erhalten wurden. Aldehyde, bei denen das o-H-Atom etzt ist, zeigen diese Rk. nicht, während ein Substituent in p-Stellung Aktivität des Aldehyds nicht aufhebt. Salicylaldehyd reagiert demnäß nicht, wohl aber Anisaldehyd. Daß bei der genannten Rk. aber h die chemische Natur des Aldehyds maßgebend ist, beweist der stand, daß alle drei Nitrobenzaldehyde mit H_3PO_4 nicht reagieren. den *Benzoësäureestern* gab nur *Methylbenzoat* mit H_3PO_4 eine kristallihe Verb. Vf. hat schließlich noch eine Reihe anderer aromatischer bb. in ihrem Verhalten gegen H_3PO_4 geprüft und kommt hierbei zu Schlusse, daß die Aktivität der aromatischen Aldehyde, Ketone und er zu H_3PO_4 nur durch die aromatisch gebundene CO-Gruppe bet ist. *Tr.*

O. Herzog und O. Kruh. Über einige Kondensationsversuche von butyraldehyd mit aromatischen o-Aldehyden [2]). — Läßt man auf *icylaldehyd* Isobutyraldehyd in Ggw. von wäss. konz. K_2CO_3-Lsg. wirken, so gelangt man über eine gelbe Kaliumverb. zu einer dicksigen, zähen *Verb.* $C_{11}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.CH.OH.C(CH_3)_2COH$. zur Eisessiglsg. der genannten Aldehyde $^1/_{20}$ Vol. konz. HCl gegeben rde, konnte nach mehrtägigem Stehen, nach vorheriger Neutralisation $CaCO_3$, sowie Verdünnen mit W. durch Ä. dieselbe Verb. $C_{11}H_{14}O_3$ zogen werden. Der Ä. wird im Vakuum verdunstet. *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_3N$, flüssiger, hellgelber Rückstand. Das Aldol mit Al- bzw. Na-Amalgam red., gelang nicht. Oxydation des Aldols mit $KMnO_4$ in Pyridinlsg. erte neben einem großen Teil unangegriffener Substanz nicht die errtete Oxysäure, sondern die den aldolbildenden Aldehyden entsprechen- Säuren. Analog verlief die Oxydation mit $KMnO_4$ in Ggw. von SO_4. Bei der Oxydation des Aldols mit CrO_3 in Eisessig entstand mutlich *o-Isopropyloxyphenon*, $C_{10}H_{12}O_2$ (farblose, sechseckige, bei 64 66° schm. Tafeln). Als Vf. alkoh. KOH auf ein Gemisch von Salicylehyd und Isobutyraldehyd reagieren ließ, bildete sich Salicylaldehydum, und der Isobutyraldehyd ging in das *Glycol*, $CH(CH_3)_2CHOH$ $CH_3)_2.CH_2OH$, über. Zu *Glycolen* von der Formel $R.O.C_6H_4.CH$ $H.C(CH_3)_2.CH_2OH$ gelangte Vf., als er $6^1/_2$ %iges alkoh. KOH auf Gemisch von Isobutyraldehyd und *Äthyl-* bzw. *Methyläther* des *Salicyl-*

[1]) Chemikerzeit. 24, 367—368. — [2]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 867—882.

aldehyds einwirken ließ. Hierbei resultierte die *Verb.* C_{13}H
zähflüssiges Prod., Sdp.$_{16}$ 203 bis 205°) bzw. die *Verb.* C_{1}
185 bis 186°). Die diesen beiden Verbb. entsprechende
$C_{17}H_{24}O_5$ bzw. $C_{16}H_{22}O_5$, bilden farblose Öle vom Sdp.$_{17}$
bzw. Sdp.$_{18}$ 187°. Ein *Glycol*, $C_{11}H_{15}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH$
CH_2OH, entsteht bei Einw. von alkoh. KOH auf ein Gemisch
benzaldehyd und Isobutyraldehyd. Derbe, gelbliche Kristal
Ein bei 190 bis 193° unter Zers. schm. *Aldol*, $C_{13}H_{18}O_3$,
wenn man auf das Äthylderivat des Salicylaldehyds Isobuty
Pottaschelsg. reagieren läßt. Die Reduktion dieses Aldols
mit Al-Amalgam führte zum *Glycol*, $C_{13}H_{20}O_3$ (Sdp.$_{14}$ 198°

Gilbert Thomas Morgan. Einwirkung von aroma
hyden auf Derivate von β-Naphtylamin [1]). — Läßt man Äth
amin in Eisessiglsg. mit Benzaldehyd stehen, so tritt allmä
im Sinne der Gleichung $3C_6H_5CHO + 2C_{10}H_7NH.C_2H_5 =$
$+ H_2O$ ein. Diese *Verb.* $C_{45}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5CH[OCH.C_6$
$C_{10}H_7]_2$ bildet farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 14
in alkoh. Lsg. blaue Fluorescenz. In dieser Verb. kann ei
nicht mit dem Naphtalinkern verbunden sein, da sie leicht du
säuren in ihre Komponenten gespalten wird. Das bei der
HCl resultierende Äthyl-β-naphtylamin wurde durch Üb
das bei 162 bis 163° schm. *p-Nitrobenzolazoäthyl-β-napht*
$.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6NHC_2H_5$, charakterisiert. In warmer Eise
die Verb. $C_{45}H_{42}O_2N_2$ durch Phenylhydrazin unter Bildung vo
phenylhydrazon und Äthyl-β-naphtylamin zerlegt. Durch
Verb. $C_{45}H_{42}O_2N_2$ mit Äthyl-β-naphtylamin konnte Phe
methan nicht erhalten werden. Mit Benzaldehyd gaben
derivate des β-Naphtylamins gefärbte Anhydrobasen. So e
Eisessiglsg. aus 1-Brom-2-naphtylamin und Benzaldehyd da
1-brom-2-naphtylamin, $C_{17}H_{12}NBr = C_{10}H_6Br.N:CH.C_6$
gelbe Prismen (aus P. Ä.), Smp. 93 bis 94°. Dieses lagert H
Bildung von *Benzyliden-1-brom-2-naphtylaminhydrocyanid*,
$= C_{10}H_6Br.NH.CH(CN).C_6H_5$, farblose, bei 92° schn
Cuminyliden-1-brom-2-naphtylamin, schwefelgelbe, bei
schm. Nadeln. *Hydrocyanid*, $C_{21}H_{19}N_2Br$, farblose, bei
Blättchen. *p-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*,
hellgelbe, bei 189 bis 190° schm. Blättchen. *Hydrocyan*
rhombische Platten, die sich bei 143 bis 144° zers. *o-Hydro*
1-brom-2-naphtylamin (schon bekannt, Smp. 144°) bilde
cyanid vom Smp. 152°. *p-Methoxybenzyliden-1-brom-2-*
hellgelbe, bei 107° schm. Blättchen. *Hydrocyanid*, $C_{19}H_{15}$C
Nadeln, die beim raschen Erhitzen bei 150 bis 151° schm. *C*
1-brom-2-naphtylamin, $C_{19}H_{14}NBr$, goldgelbe Nadeln, Smp.
cyanid, weiße, glänzende Blättchen, Smp. 142 bis 143°.
chlor-2-naphtylamin, $C_{17}H_{12}NCl$, hellgelbe, bei 98 bis 99° s
Hydrocyanid, $C_{18}H_{13}N_2Cl$, kleine, bei 76 bis 77° schn
Cuminyliden-1-chlor-2-naphtylamin, $C_{20}H_{18}NCl$, braungel
Smp. 85°. *Hydrocyanid*, $C_{21}H_{19}N_2Cl$, durchscheinende, farb

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1210—1219.

m. Blätter. *Cinnamyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{19}H_{14}NCl$, goldbe Nadeln, Smp. 133 bis 134°. *Hydrocyanid*, $C_{20}H_{15}N_2Cl$, farblose, 155 bis 156° schm. Blätter. *p-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylin*, hellgelbe, bei 191° schm. Blätter. *Hydrocyanid*, farblose, rhombische tten, Smp. 151 bis 152°. *p-Methoxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin* lbe, bei 116 bis 117° schm. Blätter), *Hydrocyanid*, $C_{19}H_{15}ONCl$, weiße, 132° schm. Nadeln. *o-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, ngefarbene, tafelförmige, bei 152 bis 153° schm. Prismen. *Hydronid*, weiße Blätter, die unter vorherigem Dunkelwerden bei 148° schm. den Einfluß der NO_2-Gruppe zu prüfen, wurden folgende Verbb. dartellt, die aber HCN nicht addierten. *o-Nitrobenzyliden-1-brom-2-phtylamin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$, goldgelbe, bei 137 bis 138° schm. Nadeln. *Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*, Smp. 154 bis 155°. *o-Nitrozyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$, goldgelbe, bei 142 schm. deln. *p-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, goldgelbe, bei 151° m. Platten. *Tr.*

M. Rogow. Über die Einwirkung von β-Naphtol auf Aldehyde[1]). — hat, da über die Zus. derartiger Kondensationsprodd. in der Literatur schiedene Meinungen existieren, die Einw. von Aldehyden auf Phenole hmals einer Untersuchung unterzogen. Die Kondensation wurde entder durch Erhitzen der Komponenten mit Essigsäure im Rohr auf 200° r durch Kochen der essigsauren Lsg. in Ggw. von wenig H_2SO_4 in nen Gefäßen ausgeführt. Aus *Vanillin* und β-Naphtol entstand hierdie *Verb.* $C_{28}H_{20}O_3 = [C_6H_3(OCH_3)(OH)COH + 2C_{10}H_7OH - H_2O]$, smen (aus Eisessig), Smp. 211°. *Piperonal* und β-Naphtol geben die *rb.* $C_{28}H_{18}O_3$, sechskantige Tafeln (aus Eisessig), Smp. 237°. *Cuminol* d β-Naphtol liefern die *Verb.* $C_{30}H_{24}O$, mikroskopische Täfelchen, Smp. 8°. Aus *Anisaldehyd* und β-Naphtol bildet sich die *Verb.* $C_{28}H_{20}O_2$, hskantige Täfelchen, Smp. 208°. *Salicylaldehyd* gibt mit β-Naphtol *Verb.* $C_{27}H_{18}O_2$, langgestreckte, bei 208° schm. Stäbchen. *Tr.*

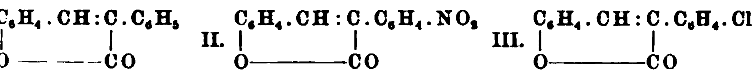
R. von Walther und A. Wetzlich. Über die Einwirkung von dehyden auf Phenylessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten[2]). — rch Erhitzen von Aldehyden mit Phenylessigsäure und ihren Derivaten stehen nicht Zimtsäuren, sondern *Stilbene.* Die Vff. haben ferner die *Meyersche Kondensation*[3]) von Aldehyden mit Cyaniden auf substierte Benzylcyanide und Benzaldehyde ausgedehnt. Die entstehenden anide lassen sich aber in der Mehrzahl der Fälle nicht zu den subuierten Zimtsäuren verseifen. *Experimentelles. Stilben*, $C_6H_5.CH:CH$ H_5, aus Benzaldehyd und *Phenylessigsäure* im Rohr bei 250° (unter sschluß von Eisen), Ausbeute 20 Proz. Beim Erhitzen der Ingredienzien ter normalem Druck ist die Ausbeute schlecht. Große Blätter und feln, Smp. 124°. *Stilbendibromid*, $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$, aus Stilben d der berechneten Menge Br in Ä., Smp. 237°. Liefert beim Kochen $AgNO_3$ in Eisessig *Hydrobenzoindinitrat*, mit Silberacetat *Hydrozoindiacetat.* Phenylhydrazin regeneriert Stilben. *Hydrobenzoindirat*, $C_6H_5.CH(ONO_2).CH(ONO_2)C_6H_5$, mikrokristallinisches Pulver,

---

[1]) Ber. **33**, 3535—3538. — [2]) J. pr. Chem. [2] **61**, 169—198. — [3]) Ann. em. **250**, 147; vgl. JB. f. 1889, S. 652 u. 659.

Smp. 132°. *p-Methoxylstilben*, $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_6H$
aldehyd und Phenylessigsäure im Rohr bei 240°, Ausbeu
Blättchen aus Eisessig, Smp. 136°. *p-Methoxylstilbendibro*
$.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_5$. Die Addition von Br erfolgt l
Lsg. Feine, seideglänzende Nadeln aus Eisessig, Smp. 177°.
stilben, $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$, aus Cuminol und Phen
im Rohr bei 300°. Große, weiße Blätter aus Eisessig, Smp.
propylstilbendibromid, $C_3H_7.C_6H_7.CHBr.CH.Br.C_6H_5$, Sm
Salicylaldehyd gibt mit Phenylessigsäure und Natriumacet
noch keine faßbare Menge o-Oxystilben, sondern nur geringe
einer bei etwa 137° schm. Substanz und etwas *Phenylcumari*
aus Eisessig, Smp. 140,5°. Dieses ist auch das Hauptprod.
Aldehyd und Phenylessigsäure für sich auf 275° erhitzt. *p-*
zimtsäure, $C_6H_5.CH:C(C_6H_4.NO_2).COOH$, aus Benzaldehyd
phenylessigsäure im Rohr bei 205°. Glasglänzende Nadeln,
Das ll. Ammonsalz gibt mit $AgNO_3$ das Silbersalz $C_{15}H_{10}$
$CuSO_4$ einen hellgrünen, mit Bleiacetat einen flockigen,
$FeSO_4$ einen hellen, flockigen und mit $FeCl_3$ einen gelblichen
Niederschlag. *p-Nitrophenylzimtsäureäthylester*, $C_6H_5.CH:C$
$CO_2.C_2H_5$, aus der Säure und A. beim Einleiten von HCl-
aus A., Smp. 86°. Der *Methylester* entsteht auf analoge We
aus A., Smp. 104°. — *p-Methoxy-p-nitrophenylzimtsäure*, d
aldehyd und p-Nitrophenylessigsäure erwartet wurde, en
sondern stets *p-Methoxy-p-nitrostilben*, $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH$
Dasselbe wird auch aus dem Aldehyd und der Säure bei 21
Goldgelbe, glänzende Blättchen aus Eisessig, Smp. 133°.
nitrostilben, $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$, aus Cumins
p-Nitrophenylessigsäure bei 210° im Rohr. Dunkelgelbe
Blättchen aus Eisessig, Smp. 132°. *p-Nitrophenylcumar*
Salicylaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure im Rohr bei 22
gelbe Kristalle aus Pyridin, Smp. 262°. *Kondensation von p-*
cyanid und p-Chlorphenylessigsäure. Das *p-Chlorbenzylchl*
dem Einwirkungsprod. von Cl auf Toluol in der Kälte und d
des Weiterchlorieren in der Siedehitze nie rein zu gewinnen,
o-Verb. zugegen ist. — *p-Chlorbenzylcyanid*, C_8H_6NCl. e
Kochen des Chlorids mit überschüssigem KCN in A. (90 Pr
prismatische Nadeln (unter +10°), Sdp. 265 bis 267°. Kon
leicht mit aromatischen Aldehyden bei Ggw. von Spuren C_2
NaOH. *p-Chlorphenylzimtsäurenitril*, $C_6H_5.CH:C(C_6H_4$
p-Chlorbenzylcyanid und Benzaldehyd bei Ggw. von Spuren N
lose Prismen aus A., Smp. 112,5°. *p-Methoxy-p-chlorphenylzi*
$CH_3.O.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Cl).CN$, aus Anisaldehyd und p-
cyanid. Breite Prismen aus A., Smp. 127,5°. *p-Methoxy-p-*
zimtsäurenitrildibromid, $CH_3.O.C_6H_4CHBrCBr(C_6H_4Cl)C$
in Ä. erhalten. Seideglänzende Prismen aus Eisessig, Smp. 164
p-chlorphenylacrylsäurenitril, $C_4H_3O.CH:C(C_6H_4.Cl).C$
gelbe, lange, samtartige Nadeln aus verd. A., Smp. 80°. *p-*
methylendioxyzimtsäurenitril, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH:C(C_6H_4$
Piperonal und p-Chlorbenzylcyanid. Prismatische Aggregat

ıp. 165°. *α-Phenylmethylendioxyzimtsäurenitril*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH$ $(C_6H_5)CN$, aus Piperonal und Benzylcyanid. Kristalle aus A., Smp. 2°. *p-Nitrophenylmethylendioxyzimtsäurenitril*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH$ $(C_6H_4.NO_2)CN$, aus Piperonal und p-Nitrobenzylcyanid. Gelbe Nadeln s viel sd. A., Smp. 187°. *p-Chlorphenyl-o-nitrozimtsäurenitril*, NO_2^2 $_6H_4.CH^1:C(C_6H_4.Cl).CN$, aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzyl-ınid. Hellgrüne, seidenartige Aggregate, Smp. 161°.



Chlorphenyl-m-nitrozimtsäurenitril, $NO_2^3.C_6H_4.C^1H:C(C_6H_4Cl).CN$, s m-Nitrobenzaldehyd und Chlorbenzylcyanid. Hellgelbe, breite, pristische Tafeln aus Eisessig, Smp. 191°. *p-Chlorphenyl-p-nitrozimtsäure-ril*, $NO_2^4.C_6H_4.C^1H:C(C_6H_4.Cl)CN$, aus Nitrobenzaldehyd und lorbenzylcyanid. Gelbe, feine Nadeln aus Eisessig, Smp. 166°. *p-Chlor-enylisopropylzimtsäurenitril*, $C_3H_7.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.Cl).CN$, aus minol und p-Chlorbenzylcyanid. Feine, perlmutterglänzende Blätter r zwillingsförmige Tafeln aus A., Smp. 126°. *p-Chlorphenyl-p-meth-monobromzimtsäurenitril*, $CH_3.O.C_6H_3Br.CH:C(C_6H_4Cl).CN$, aus omanisaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid. Mikrokristallinische Masse s A., Smp. 164°. *Isonitroso-p-chlorbenzylcyanid*, $Cl.C_6H_4.C(NOH)CN$. s Amylnitrit und p-Chlorbenzylcyanid entsteht durch alkoh. C_2H_5ONa s Na-Salz, welches durch Säuren bei 0° zers. wird. Feine, weiße Nadeln, p. 110°. *Benzylidenbenzylcyanid* und die oben erwähnten Derivate rden durch die gewöhnlichen Mittel nicht verseift. Der einzige Fall er Verseifung wurde bei dem aus Benzylcyanid und Salicylaldehyd 240° gebildeten Phenylcumarin beobachtet, wobei das bei der Rk. ildete W. verseifend wirkte. p-Chlorbenzylcyanid wird durch konz. KOH zu *p-Chlorphenylessigsäure*, $Cl.C_6H_4.CH_2.COOH$, verseift. deln, Smp. 105°. *p-Chlorphenylessigsäureäthylester*, $Cl.C_6H_4.CH_2.COO$ H_5, feine, weiße Nadeln, Smp. 32°, Sdp. 260°. *Methylester*, Fl., Sdp. r 200°. — *p-Chlorstilben*, $Cl.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$, aus p-Chlorphenyl-igsäure und Benzaldehyd im Rohr bei 300° (20 Stdn.). Weiße Blätter Eisessig, Smp. 129°. *p-Methoxy-p-chlorstilben*, $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH$ $H_4.Cl$, aus Anisaldehyd und p-Chlorphenylessigsäure. Ins Violette immernde Blättchen, Smp. 177,5°. *p-Methoxy-p-chlorstilbendibromid*, $_3.O.C_6H_4.CH.Br.CHBr.C_6H_4Cl$, durch Br in Ä. gebildet. Wird ch Eisessig zers. *p-Chlorphenylcumarin* (III), aus Salicylaldehyd und hlorphenylessigsäure im Rohr bei 300° (20 Stdn.). Rötliche Prismen Eisessig, Smp. 184°. *p-Methoxymonobromstilben*, $CH_3.O.C_6H_3Br.CH$ $H.C_6H_5$, aus Bromanisaldehyd vom Smp. 52° und Phenylessigsäure 220° im Rohr (24 Stdn.). Glänzende Blätter aus A., Smp. 138°. rfurol und Monobromsalicylaldehyd reagieren mit Phenyl- und Chlor-nylessigsäure nicht. *Bsch.*

J. H. Ziegler in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Aldoximen aromatischen Reihe. [D. R.-P. Nr. 114195][1]). — Die Aldehyd- bzw.

---

[1]) Patentbl. 21, 1474.

Aldoximgruppe wurde, von Knallquecksilber ausgehend, ve daraus entstehenden Formochloridoxims in den aromatisch geführt. Als Reaktionsvermittler kommen je nach den Ausgan trockene HCl oder $AlCl_3$ in Anwendung. Dargestellt wur *oxim, o- und p-Tolylaldoxim, Pyrogallolaldoxim und Phlorog* Die Aldehyde werden aus den Oximen durch Erhitzen mit erhalten.

Walter Noel Hartley und James J. Dobbie. Die molekularen Schwingungen des Benzantialdoxims und des

oxims [1]). — Wenn die beiden Formeln der Benzaldoxime

für das *Benzantialdoxim* und $\begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}H \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}$ für das *Benzsyn*

Konstitution korrekt ausdrücken, müssen beide Verbb. als S die gleiche Art und Stärke der Absorption zeigen. Vff. f Tat, daß die Kurven der mol. Schwingungen der beiden V Lsg. identisch sind, welches Resultat den Schluß bestätigt isomere Verbb., zum Unterschiede von den strukturisom identische Absorptionsspektra liefern.

Friedrich Wegener. Intramolekulare Umlagerun einiger Isoaldoxime [2]). — Benzyl-p-nitroisobenzaldoxim geh rend [3]) beim Erhitzen mit wenig C_2H_5ONa in alkoh. Lsg das isomere p-Nitrobenzylisobenzaldoxim über und umgeke mit *Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim* angestellte Versuche zeigte ebenfalls in das Isomere verwandelt werden kann, doch schie bauer [4]) eine Umkehrung dieser Rk. nicht möglich zu se versuche des Vfs. zeigen jedoch, daß sowohl Benzyl-m-nit oxim in *m-Nitrobenzylisobenzaldoxim* umgelagert werden k die umkehrbare Rk. trotz der negativen Befunde von Behr Neubauer möglich ist. Vf. hat nun auch die von Neu geworfene Frage der Umlagerung von Oximäthern am *Be isobenzaldoxim*, $C_6H_5CH_2.N{-}CH.C_6H_4Cl$ (N und CH über O verbunden), geprüft. Der V

daß beim Kochen mit wenig C_2H_5ONa in absolut alkoh. L *benzylisobenzaldoxim*, $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5CH{-}N.CH_2C_6$ (CH und N über O verbunden)

Smp. 75 bis 77°), entstand. Auch diese Rk. ist umkehrbar, dann langsamer als die vorige.

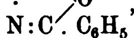
S. Siebert. Zur Bereitung von Bittermandelwasser [5] der Bereitung dieses Präparates zu vermeiden, daß Zers. stehen, mischt Vf. die möglichst fein gepulverten bitteren Buchenholzspänen, befeuchtet das Gemisch und treibt die f standteile nicht mit überhitztem Wasserdampf, sondern Dampfstrom über. Diese Methode gilt natürlich auch fü *Bittermandelöl* und läßt sich auch für äth. Öle benutzen.

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 509—511. — [2]) Ann. Chem. 314, [3]) Daselbst 265, 238; vgl. JB. f. 1891, S. 1235. — [4]) Ann. Che vgl. JB. f. 1897, S. 2110. — [5]) Pharm. Centr.-H. 41, 47—48.

meranz. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Ein-
n Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd [1]). — Vf. hat den zeit-
uf der Rk. bei der Einw. von $NaOH$ auf Benzaldehyd studiert,
lnung des Vorganges und die Wirkungsweise des $NaOH$ in
e festzustellen. Für sämtliche Versuche wurde 75%iger A.
die Versuchstemperatur war 30°. Bei Ausführung der Ver-
e *Benzaldehyd* in 75%igem A. gelöst und die Lsg. in einem
llten Kolben im Thermostaten auf die Versuchstemperatur
Nach Zufügen der berechneten Menge 10%iger $NaOH$ und
nit A. bis zur Marke wurde der Kolbeninhalt geschüttelt und
gewissen Zeit die Menge der umgesetzten $NaOH$ titrimetrisch
Die vom Vf. angestellten Versuche zeigen nun, daß man in
Werte erhält, die mit der Konstanten einer Rk. dritter Ord-
digende Übereinstimmung besitzen, obwohl eine kontinuier-
me mit fortschreitender Rk. nicht zu verkennen ist. Auf-
t diese Abnahme in konz. Lsgg., die in einer Komplikation
ges ihre Erklärung findet. Als Vf. die Konz. des Benzaldehyds
tz zu derjenigen des $NaOH$ sehr groß wählte, entsprach die
einer Rk. zweiter Ordnung. Die Rk. verläuft wahrscheinlich
asen: $2C_6H_5CHO + NaOH = (C_6H_5CHO)_2NaOH$; $(C_6H_5CHO)_2$
$C_6H_5COO + \overset{+}{Na} + C_6H_5CH_2OH$. Die erste Phase ist eine Rk.
zweite eine solche erster Ordnung. Die Bildung einer be-
Ienge des Additionsprod. geht in konz. Lsg. viel rascher vor
verd., während die Zeit, in welcher dieselbe Menge Additions-
$_6H_5COONa$ und $C_6H_5CH_2OH$ zerfällt, als Vorgang erster
on der Konz. unabhängig ist. *Tr.*

n Bamberger. Über die Oxydation des Benzaldoxims [2]). —
s Verhalten des Caroschen Reagens gegen Benzaldoxim
d erhielt, als er von 20 g Oxim ausging, nachstehende Mengen
en Rk.-Prodd.: 0,3 g Benzaldehyd, 7,6 g Benzoësäure, sal-
re, 0,9 g *Dibenzenylazoxim*, $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5C:N$



$N:C.C_6H_5$,

Benzamid, 2,6 g *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(OH):NOH$, und
nylnitromethan, $C_6H_5.CH:NOOH$. Vermutlich wird ein Teil
anz verbrannt, möglicherweise entstehen auch kleinere Mengen
lsäure. Das Isophenylnitromethan bildet sich erst aus dem
tstehenden Phenylnitromethan. Das Benzamid resultiert viel-
ge der Beckmannschen Umlagerung. *Tr.*

nley Kipping. Notiz über die Zersetzung von Semicarba-
Vf., welcher beim Schmelzen verschiedener Semicarbazone
w. beobachtet hatte, hat zunächst die Zers. des *Benzaldehyd-*
ns studiert. Etwas über seinen Smp. erhitzt, liefert dieses
oretischer Ausbeute das *Azin*, $C_6H_5CH:N.N:CH.C_6H_5$, das
ar mit dem aus Benzaldehyd und Hydrazin bereiteten Prod.
g von Azinen durch Zers. von Semicarbazonen scheint auch
g. zu erfolgen. Erhitzt man z. B. *Benzyl-p-tolylketon* auf dem

---

n. Akad. Ber. **109**, IIb, 283—300. — [2]) Ber. **33**, 1781—1788. —
ws **81**, 143.

Wasserbade mit einer wäss. alkoh. Lsg. von Semicarbazi
und Natriumacetat, so scheint erst das farblose Semicarb
stehen, beim längeren Erhitzen aber erhält man gelbe N
172 bis 173° schm. *Azins*, $[C_6H_5CH_2(C_6H_4CH_3)C:N]_2$.
der Azine aus den Semicarbazonen scheint daher eine al
zu sein.

George Young und Ernest Witham. Hydrolyse vo
zonen[1]). — Zu dieser vorläufigen Mitteilung werden Vf
Arbeit von Kipping[2]) veranlaßt. Vff. beobachteten nämlich,
dicarbamid allmählich verschwindet unter Entw. von NH_3 u
es einige Tage mit W. gekocht wird. Als die Hydrolyse im
Rohre ausgeführt wurde, konnte *semicarbazidcarbonsaures*
$.CO.NH.NH.COONH_4$, erhalten werden, das beim Erhitz
offenen Gefäß in CO_2, NH_3 und Semicarbazid, welches weit
ist, zerfällt. Erhitzt man *Benzalsemicarbazon* mit W. am Rü
so nimmt es infolge der Bildung von Benzalazin eine gel
Wird Benzalsemicarbazon mit W. im Rohr erhitzt, so erh
farblose Lsg., welche beim Sieden rascher nach Zufügen
Benzalazin liefert. In beiden Fällen wird CO_2 frei. Dies
gemäß den Gleichungen zu erfolgen $C_6H_5CH:N.NH.CO$
$= C_6H_5CH:N.NHCOONH_4 = C_6H_5CH:N.NH_2 + CO_2 + N$
$:N.NH_2 = C_6H_5CH:N.N:CH.C_6H_5 + N_2H_4$. Das Filtra
beim Schütteln mit Benzaldehyd weitere Mengen Azin.

Theodor Hackhofer. Über ein Aldol und Glycol aus
und Propionaldehyd[3]). — Eine Aldolkondensation zwischen
und *Propionaldehyd* erzielte Vf., als er das Aldehydgemis
K_2CO_3-Lsg. unter Vermeidung von Erwärmung und Aussch
behandelte. Dieses *Aldol*, $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5.CHOH.CH$
bildet ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl, das durch D
reinigt werden kann. Reduktion dieses Aldols in wäss. al
Al-Amalgam führt zu dem *Glycol*, $C_{10}H_{14}O_2$, dicke, gelbe F
Sdp. 280° bei normalem Drucke. *Diacetat des Glycols*, C_{14}
bewegliche, etwas grünliche Fl., Sdp. 287 bis 290°. Einw.
alkoh. KOH auf ein Gemisch von Benz- und Propionaldeh
Benzoësäuren den Methylzimtaldehyd und nicht das gewün
$C_6H_5.CH.OH.CH(CH_3)CH_2OH$. Für die Aldehydnatur
nannten Aldols spricht einerseits sein Verhalten gegen am
Ag-Lsg., sowie die Existenz eines *Oxims*, $C_{10}H_{13}O_2N$, welch
100° schm. Kristalle bildet. Oxydation des Aldols mit K
nicht zur reinen *Oxysäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, da diese von der
Benzoësäure schwer zu trennen ist. Erhitzt man das Al
Natriumacetatlsg. auf 120 bis 130°, so geht es unter H_2O
in *Methylzimtaldehyd*, $C_{10}H_{10}O$ (Sdp.$_{20}$ 130 bis 132°), über.
das oben genannte Glycol 20%ige H_2SO_4 im Rohr bei
einwirken ließ, konnten aus dem Rk.-Prod. zwei Fraktione
75 bis 80° und 150° isoliert werden. Aus letzterer ko
$NaHSO_3$ der *Methylhydrozimtaldehyd*, $C_{10}H_{12}O$, vom Sdp.

[1]) Chem. News 81, 166. — [2]) Daselbst, S. 143; vgl. vorsteh
— [3]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 1010—1023.

onnen werden. Die niedriger sd. Fraktion scheint aus Benzylalkohol bestehen. *Tr.*

H. Carette. Über einige Derivate des Methylnonylketons[1]). — hat das *Methylnonylketon* (farblose Fl., $Sdp._{766}$ 230,6°, $Sdp._{24}$ 122°, $._{17}$ 112°) aus Rautenöl mittels Ammoniumbisulfit isoliert und aus erhaltenen kristallinischen Bisulfitverb. das Keton durch Erhitzen W. auf 100° regeneriert. *Methylnonylketoxim*, $CH_3.(C_9H_{19})C:NOH$, leln, unl. in W., ll. in A., Smp. 45°. *Kondensation mit Benzaldehyd.* tritt eine Rk. ein, wenn man auf die Komponenten KOH einwirken , doch sind die Rk.-Prodd. verschieden entsprechend der Temperatur, Lösungsmittel und der angewandten KOH. Läßt man ein Gemisch Benzaldehyd und Methylnonylketon nach Zugabe einer Lsg. von KOH in 400 g 76%igem A. unter Wasserkühlung 24 Stdn. stehen, rhält man die *Verb.* $C_{18}H_{26}O$ (farblose, bei 41 bis 42° schm. Kristalle, $._{35}$ 245°). Führt man dieselbe Rk. mit 1%iger alkoh. KOH bei 100° , so entsteht neben der genannten Verb. eine zweite *Verb.*, $(C_{18}H_{26}O)_2$, ne Nadeln (aus A.), Smp. 116°, $Sdp._{35}$ 310 bis 340°. Aus der ersten rb. vom Smp. 41 bis 42° entsteht die zweite, bei 116° schm. Verb., nn man 1%ige alkoh. KOH in der Wärme einwirken läßt. *Tr.*

Johannes Thiele. Über Kondensationsprodukte des Indens[2]). — Marckwald[3]) ist ein Kondensationsprod. von Inden und *Benzehyd*, eine gelbe Verb. von der Zus. $C_{16}H_{14}O = C_6H_4.C_3H_3.CH(OH)$ H_5, beschrieben worden. Vf. hat, da ihm diese Formel wenig Wahreinlichkeit bot, die Darst. dieser Verb. wiederholt und fand anstatt Formel $C_{16}H_{14}O$ für diese Verb. die Formel $C_{23}H_{18}O$. Es handelt in diesem Körper um ein Benzaldehydadditionsprod. des Benzylidenens, für welches Vf. vorläufig den Namen *Oxybenzylbenzylideninden* vählt hat. Läßt man CH_3COCl auf diesen Körper reagieren, so result eine bei 110 bis 111° schm. Verb., die nicht, wie Marckwald animt, das Acetat des Oxybenzylindens ist, sondern vielmehr ein *Chlorzylbenzylideninden*, $C_{23}H_{17}Cl$, darstellt. Durch Ag_2O geht dieses orid wieder in Oxybenzylbenzylideninden über. Red. man das Chlorid Zn und Eisessig oder mit Natriumamalgam, so entsteht ein Gemisch hrerer Körper, darunter ein farbloser Kohlenwasserstoff, vielleicht ein *ymeres des Benzylbenzylidenindens*, $(C_{23}H_{18})_x$, farblose Nadeln (aus ol), Smp. 212 bis 213°. *Benzylideninden*, $C_{16}H_{12} = C_6H_4.C_3H_2:CHC_6H_5$, be Blättchen (aus A.), Smp. 88°, entsteht in geringer Menge neben Oxybenzylbenzylideninden und kann aus dem Rohprod. durch systetisches Umkristallisieren aus Ligroin und A. isoliert werden. Bei der ndensation von Zimtaldehyd mit Inden in Ggw. von CH_3OK erhält man *namylideninden*, $C_{18}H_{14} = C_6H_4.C_3H_2.CH.CH:CH.C_6H_5$ (leuchtende, brote, bei 190° schm. Nadeln), als Nebenprod. bildet sich ein dem ybenzylbenzylideninden entsprechendes *Additionsprod.* von *Zimtaldehyd Cinnamylideninden*, $C_{27}H_{22}O$, feine, gelbe Nädelchen, Smp. 160 bis °. Vf. gibt dann noch einige Vorschriften über die Isolierung des *lenoxalesters*. Dieser Ester kondensiert sich mit p-Nitrobenzoylchlorid Acetonlsg. in Ggw. von Pyridin zu *p-Nitrobenzoylindenoxalester*,

---

[1]) Compt. rend. **131**, 1225—1227. — [2]) Ber. **33**, 3395—3401. — [3]) Ber. **28**, 1; vgl. JB. f. 1895, S. 1517.

$C_{20}H_{15}O_6N = C_6H_4.C_3H_2:C(COOC_2H_5).O.COC_6H_4NO_2$ körner, Smp. 113 bis 114°. Das analog dargestellte Be dickes, rotes Öl. Aus dem Indenoxalester kann man die $C_{11}H_8O_3$, in roten, glänzenden, bei 153 bis 154° sch winnen.

M. Groneberg. Über Benzylidenderivate des Tri amins [1]). — Das zu seinen Versuchen nötige Triaminodi reitete Vf., indem er das aus p-Phenylendiamin und Br benzol gewonnene Aminodinitrodiphenylamin red. Läßt Lsg. des salzsauren Triaminodiphenylamins (1 Mol.) *Benza* einwirken und neutralisiert mit NaOH, so bildet sich e roter Niederschlag, der, vom überschüssigen Benzaldehyd dampf befreit, durch Lösen in Ä. und Fällen mit P.Ä. in erhalten wurde. Die Analyse ergab, daß *Tribenzylidentr amin*, $C_{33}H_{26}N_4 = C_6H_5CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_3(N:CH$ Aus dieser Verb. wird beim Erwärmen derselben mit 15 Wasserbadwärme unter Abspaltung von Benzaldehyd 2 Moll. Triaminodiphenylamin und 3 Moll. Benzaldehyd, da *dentriaminodiphenylamin*, $C_{45}H_{40}N_8$ (weiße, bei 122 Flocken), erhalten. Die Salze dieser Base sind ll., darg Reinigung der Base wurde verwertet das Oxalat.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur D o-Chlorbenzaldehyd. [D. R.-P. Nr. 110010] [2]). — Ent Angaben enthält das bei der unvollständigen Chlorieru toluols gewonnene Rk.-Prod. neben unverändertem Nitro das gewünschte *o-Nitrobenzylchlorid*, sondern auch nebe anderen Nebenprodd. Chlortoluol und Chlorbenzylchlorid arbeitung des Rohprod. nach den Verfahren der Patent und 104360 [3]) kann die o-Chlorverb. leicht gewonnen wer seine Flüchtigkeit leicht erhältliche o-Chlorbenzylalkohol dation in den *o-Chlorbenzaldehyd* übergeführt und mittels verb. von seinen Begleitern (o-Nitrotoluol, o-Chlortoluol)

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur D o-Nitrobenzaldehyden. [D. R.-P. Nr. 106712] [4]). — Die fahren des Patentes Nr. 104360 [5]) erhaltenen Ester des alkohols bzw. der o-Nitrobenzylalkohol selbst können au aufgearbeitet werden, daß sie 1. dem Rk.-Prod. durch sta zogen werden und dann die H_2SO_4-Lsg. oxydiert wird, ohne sie von dem unveränderten Nitrotoluol zu trennen, o worauf erst die Isolierung des entstandenen *o-Nitroben* Dest., Kristallisation oder Extraktion mit Bisulfit erfolgt.

Carl Erhart in Neuwied a. Rh. Verfahren zur o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren. [D. R.-P. Nr. Aus dem Gemenge der Bisulfitverbb. werden die schwer des m- und p-Nitrobenzaldehyds durch Kristallisation e dem Filtrat der *o-Nitrobenzaldehyd* in bekannter Weise

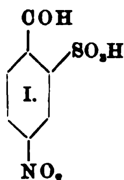
---

[1]) Ber. 33, 215—217. — [2]) Patentbl. 21, 711. — [3]) D 20, 675; vgl. JB. f. 1899, S. 1890. — [4]) Patentbl. 21, 155. — 675; vgl. JB. f. 1899, S. 1890. — [6]) Patentbl. 21, 1604.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. rfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzaldoxim und deren mologen. [D. R.-P. Nr. 107095][1]). — *o-* bzw. *p-Nitrobenzaldoxim* rd erhalten durch *Einw.* von Salpetrigsäureestern auf o- bzw. p-Nitrouol bei Ggw. alkalischer Kondensationsmittel. $C_6H_4CH_3.NO_2 + R.O$:O + R.O.Na = $C_6H_4NO_2.CH:NONa + 2\,ROH$. Die Oxime können bekannter Weise in die Aldehyde übergeführt werden.

Nach einem weiteren Patente derselben Firma „Verfahren zur Darllung von Oximen aromatischer Nitrokörper" [D. R.-P. Nr. 109663][2]) det die Rk. auch Anwendung bei solchen Nitrokörpern, welche anstatt Methylgruppe eine nicht mit einem negativen Radikal verbundene thylengruppe enthalten. So erhält man aus *o-Nitroäthylbenzol* mit ylnitrit und Natriumäthylat *o-Nitroacetophenonoxim*, $C_6H_4NO_2.CH_2$ $H_3 + R.O.N:O + RO.Na = C_6H_4NO_2.C{<}^{N.ONa}_{CH_3} + 2\,ROH$. In aloger Weise entstehen aus m-p_1-Dinitrodiphenylamin und aus p-Nitronzylphenyläther *m-p_1-Dinitrobenzophenonoxim* bzw. *Phenyl-p-nitrobenylhydroxamsäure*. Die neuen Substanzen sollen zur Darst. von Ketonen, B. o-Nitroacetophenon, dienen. *Oett.*

Levinstein Limited in Manchester. Verfahren zur Darstellung stituierter Benzaldehyd-o-sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 115410][3]). — p-Dinitrostilben-o-disulfosäure, welche durch CrO_3 zu Carbonsäure ydiert bzw. vollständig zerstört wird, liefert durch vorsichtige Einw. in neutraler oder schwach alkalischer Lsg. wirkenden Oxydationsteln, wie Permanganaten oder unterchlorigsauren Salzen, *Nitro-o-sulfobenzaldehyd* (I). In gleicher Weise werden ch Azoxy- bzw. Dinitrosostilbendisulfosäure (Mikadogelb er Direktgelb des Handels) bei Einw. von CrO_3 zerstört, gegen bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganaten zu matischen Aldehyden oxydiert. p-Nitro-o-sulfobenzaldehyd nn weniger vorteilhaft auch durch Oxydation von p-Nitrouolsulfosäure erhalten werden. Die Aldehydsulfosäuren sollen zur rst. von Triphenylmethanfarbstoffen Verwendung finden. *Oett.*



C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren Darstellung aromatischer Amidoaldehyde. [D. R.-P. Nr. 108026][4]). Die aus Alloxan und aromatischen Basen entstehenden Additionsprodd., vie die daraus durch Einw. von Alkalien gewonnenen Säuren gehen m Erhitzen mit H_2SO_4 unter Abspaltung von CO_2, CO und NH_3 in idoaldehyde über. So entsteht aus dem Dimethylanilalloxan *p-Dithylamidobenzaldehyd*, $C_{12}H_{13}N_3O_4 + 2\,H_2O = C_6H_4(CHO)N(CH_3)_2$ $2\,NH_3 + 2\,CO_2 + CO$. Dargestellt wurden weiter: *p-Diäthylamidozaldehyd, p-Äthylamidobenzaldehyd, p-Amidobenzaldehyd, p-Amido-m-ylaldehyd, p-Amido-m-methoxybenzaldehyd.* *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. rfahren zur Darstellung von o- und p-Amidobenzaldehyd. [D. R.-P. 106509][5]). — Die Reduktion der Nitrogruppe bei gleichzeitiger Oxytion der Benzilgruppe tritt außer bei den im Verfahren des Patentes

[1]) Patentbl. 21, 130. — [2]) Daselbst, S. 568. — [3]) Daselbst, S. 1561. — Daselbst, S. 271. — [5]) Daselbst, S. 215.

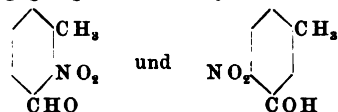
Nr. 99 542 [1]) verwendeten Nitrobenzylanilinen und dere auch bei anderen der Oxydation zu Nitrobenzaldehyd fä benzylverbb. ein, wenn man sie der Einw. von Schwefelalka So erhält man aus o- und p-Nitrobenzylalkohol *Amidobenzal* $(NO_2)(CH_2OH) + Na_2S = 2\,C_6H_4(NH_2)CHO + Na_2SO_4$. gieren Ä. und Ester der Nitrobenzylalkohole, sowie die Di alphylamine und ihre Sulfosäuren.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in fahren zur Herstellung von p-Dimethylamidobenzaldehyd- [D. R.-P. Nr. 107 918] [2]). — o-Chlor-p-dimethylamidobenzalde Erhitzen mit neutralen Sulfiten unter Druck *p-Dimethylamid o-sulfosäure*. Die Verb. soll zur Herstellung von Farbst dung finden.

Hugo Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Da Phenylacetaldehyd. [D. R.-P. Nr. 107 229] [3]). — Das α-Oxyp säure-β-lacton [Patent Nr. 107 228] [4]) zerfällt beim Erhi oder bei Ggw. von W. glatt in *Phenylacetaldehyd*, C_6H_5C Anwendung von Alkaliverbb. des α-Oxyphenylpropionsäure-β unter Zusatz von Säure mit Wasserdampf destilliert.

J. Bougault. Über die Einwirkung von Jod und g silberoxyd auf Styrol und Safrol [5]). — 7 g *Styrol*, aus halten [6]), werden in 35 ccm A. (95 Proz.) gelöst und in G HgO allmählich mit 17 g J versetzt. Man fällt mit 150 ccm etwa 10 g KJ und wenig $NaHSO_3$ zugesetzt waren. Es ein farbloses Öl ab, welches ohne Zers. nicht destilliert und dem wahrscheinlich die Zus. $C_6H_5.CHJ.CH_2.OH$ zu Verb. gibt in äth. Lsg. mit konz. $AgNO_3$-Lsg. *Phenylace* Rkk. vollziehen sich im Sinne folgender Gleichungen: 2 $+ 2\,J_2 + H_2O = HgJ_2 + 2(C_8H_8.JOH)$; $C_8H_8.JOH + A$ $+ HNO_3 + C_8H_8O$. Aus *Safrol* hoffte Vf. vergeblich auf den Aldehyd, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CH_2.COH$, zu erhalten.

Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard et Cartier in Lyon. Verfahren zur Isolierung zweier z stellung verwendbarer Nitro-m-toluylaldehyde aus dem dur von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl. [D. R.-P. Nr. 113 6 durch Nitrierung von m-Toluylaldehyd [Patent Nr. 21 68 Öl ist ein Gemisch von mindestens drei *Nitrotoluylaldehyde* für die Indigobildung geeigneten Aldehyde:



können durch fraktionierte Dest. des Öles unter vermind gewonnen werden; der eine schm. bei 64°, der andere b der beiden Aldehyde liefert für sich mit Leichtigkeit ei

[1]) Patentbl. 19, 795; JB. f. 1898, S. 1915. — [2]) Patent
[3]) Daselbst, S. 156. — [4]) Daselbst, S. 155. — [5]) Compt. rend. 13
[6]) Ann. Chem. 195, 131; vgl. JB. f. 1879, S. 712. — [7]) Patent
[8]) Daselbst 4, 241 (1883).

reiner Nuance, von welchem der eine grün-, der andere rotstichig Die Bedingungen hierfür sind aber für jeden Aldehyd verschieden, halb mit dem oben erwähnten Gemisch nur ein unvollkommenes Er- is erzielt wird. *Oett.*

Joachim Biehringer. Über den p-Nitro-α-methylzimtaldehyd [1]). Der *p-Nitro-α-methylzimtaldehyd,* $C_6H_4(1)NO_2.(4)CH:C(CH_3).CHO$, idet sich, wenn man 10 g p-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm A. löst, mit ccm W. verd. und nach dem Abkühlen mit 4 g Propionaldehyd und 10%iger NaOH versetzt, allmählich als gelbe, flockige Masse aus. beute 8,5 g.) Aus heißem W., worin er schwer l. ist, schießt er in nen, weißen Nadeln, aus heißem A. in gelben Nadeln vom Smp. 114° Er löst sich leicht in Ä., Bzl., red. in der Wärme ammoniakalische erlsg. und gibt mit Phenylhydrazin ein tiefrotes *Kondensationsprod.*, $I_{15}O_2N_3$, welches in A. schwer l. ist und daraus in roten, stark glänzen- Blättchen vom Smp. 196° kristallisiert. Erwärmt man 5 g des Al- yds mit 7 g Silberoxyd mehrere Tage, so wird er zur *p-Nitro-α-methyl- säure,* $C_6H_4(1)NO_2.(4)CH:C(CH_3).COOH$, oxydiert, welche sich *Silbersalz* abscheidet. Letzteres wird durch kochende Natronlauge egt und gibt die alkalische Lsg., mit heißem W. verd. und filtriert, Natriumsalz in kleinen, grünlich glänzenden Blättchen. Die daraus verd. H_2SO_4 als gelber, kristallinischer Niederschlag erhaltene Säure idet sich aus der mit W. versetzten alkoh. Lsg. in kleinen Wärzchen welche, in Weingeist unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, bei 201° r Zers. schm. Sie ist unl. in W., Bzl., schwer l. in verd. A., Ä. Mit und Salzsäure gibt sie ein Reduktionsprod., das noch eine freie nogruppe enthält, aber weder selbst noch in Form von Salzen kri- isiert erhalten wurde. *Bie.*

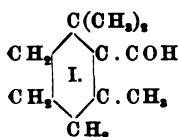
Adolf Strebel in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von locitral aus Citral und Cyanessigsäure. [D. R.-P. Nr. 108335] [2]). — durch Kondensation von Citral mit Cyanessigsäure bzw. einem Salz Ester dieser Säure erhaltene Citralidencyanessigsäure (bzw. Salz Ester) wird nach dem Verfahren des Patentes Nr. 75062 [3]) in die prechende cyklische Verb. umgewandelt und bei ausreichend hoher peratur mit Alkalilauge behandelt. Aus dem Rk.-Prod. erhält man *locitral* durch fraktionierte Dest. Cyklocitral kondensiert sich mit on direkt zu β-Jonon. *Oett.*

Ferd. Tiemann. Über Cyklocitral [4]). — Infolge der Reaktions- gkeit der Aldehydgruppe im Citral entspricht letzteres bei Einw. Säuren nicht der für die Verbb. der Citralreihe geltenden Regel, ern liefert Cymol. Anders verhalten sich Kondensationsprodd. des als (Pseudojonon, Citralidencyanessigester). So erhält man aus Citrali- yanessigsäure ein cyklisches Prod., das bei Einw. von Alkalien Cyklo- l liefert. Es bildet sich hierbei ein Gemisch von α- und β-Verb., denen bisher nur die β-Verb. mit Hilfe ihres Semicarbazons rein lten werden konnte. Von den beiden stereoisomeren *Citralidencyan- säuren* (a und b) gelangt man beim Erhitzen mit H_2SO_4 zur *Cyklo-*

---

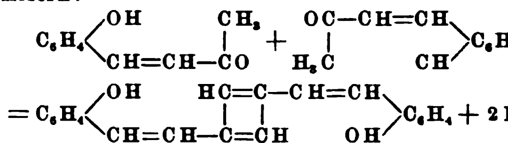
[1]) Abhandlungen naturhistor. Ges. Nürnberg **8**, 113—126 (1891) (vom r selbst referiert). — [2]) Patentbl. **21**, 387. — [3]) Daselbst **15**, 484 (1894). — er. **33**, 3719—3725.

citralidencyanessigsäure, die beim Spalten mit KOH das *β*-
lieferte, dessen *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$, glashelle, bei
schm. Prismen bildet. Aus dem Semicarbazon entsteht
mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrome das reine
$C_{10}H_{16}O$, als fast farbloses, dem Carvon ähnlich riechende



bis 91°, Sdp.₁₅ 95 bis 100°, D.[15] 0,95
n_D 1,49715 bei 15°. Das Cyklocitral lie
carbazidchlorhydrat in Eisessiglsg. das
Semicarbazon, während bei Darst. dess
von CH_3COONa oder $NaHCO_3$ neben
Semicarbazon ein *Additionsprod.* von Se
Cyklocitral von der Zus. $C_{11}H_{21}O_2N_3$ (feine Nadeln) entste
gibt Cyklocitral in Ggw. von C_2H_5ONa das *β-Jonon*. Bei
von *β*-Cyklocitral mit $KMnO_4$ entsteht neben *β*-Cyklo
und weitergehenden Abbauprodd. die der *αα*-Dimethyla
sprechende Methylketonsäure, die Geronsäure. *β-Cyklo*
$C_{10}H_{16}O_2$, glashelle Prismen oder Tafeln, Smp. 93 bis
β-Cyklogeraniumsäure weiter oxydiert, so resultieren eine
Ketonsäure, $C_9H_{12}O_3$, sowie eine bei 189° schm. *Oxysä*
Das Semicarbazon der Ketonsäure schm. bei 240°.

Rudolf Fabinyi in Klausenburg, Ungarn. Verfa
stellung von Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Keto
[D. R.-P. Nr. 110520][1]). — Durch Kondensation von *Sal*
Aceton oder Acetonderivaten, welche noch die Gruppe
enthalten, bei niedriger Temperatur und Ggw. von kon
stehen Prodd., welche durch Sulfonierung violettrosa bis bla
Farbstoffe liefern:



Der *Farbstoff* aus Salicylaldehyd und Aceton ist schon
sehr leicht in heißem W. mit dunkelviolettroter Farbe l.
hellsten Rosaviolett bis zum dunkelsten Rotviolett gleich
angefärbt (vorteilhaft bei Ggw. geringer Mengen von H_2S
nuanciert die Farbe etwas heller.

Rudolf Fabinyi in Klausenburg, Ungarn. Verfa
stellung eines neuen Seidenfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 110 52
Einw. von *Salicylaldehyd* (2 Moll.) auf Aceton (1 Mol.)
konz. NaOH erhält man das Natriumsalz des *Di-o-oxy*
Dasselbe bildet fuchsinähnlich grün glitzernde Kristalle, ll.
l. in A. Die Farbe einer 1%igen Lsg. ist ein dem Gr
Rot, die der stark. verd. Lsg. rötlichgelb. Seide wird un
gelb gefärbt. Durch HCl wird aus der verd. wäss. Lsg. ei
artiger, sehr bald in lange, blättchenförmige Kristalle überg
schlag gefällt, der mit *Di-o-oxydibenzalaceton* identisch i

---

[1]) Patentbl. 21, 763. — [2]) Daselbst, S. 764.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-
ren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxy-
hyde. [D. R.-P. Nr. 114 194][1]). — Man erhält die Gruppe CH_2X
= Halogen) enthaltende Verbb. aromatischer Oxyaldehyde unter Ein-
tung ganz bestimmter Bedingungen. Die durch Einw. von Halogen-
serstoffsäuren auf Formaldehyd erhaltenen Rk.-Prodd. läßt man bei
w. von W. entziehenden starken Säuren (konz. Halogenwasserstoff-
re, konz. H_2SO_4, Phosphorsäure usw.) auf die im Patent Nr. 57 621[2])
nt erwähnten aromatischen Aldehyde einwirken. Statt der reinen Ein-
kungprodd. von Formaldehyd auf die Halogenwasserstoffsäuren, wie
Br-, J-Methylalkohol usw., kann man auch die bei der Einw. von
maldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Körpern, wie Methylal,
aform, Oxychlormethyläther, Oxymethylsulfosäure usw., auf konz.
logenwasserstoffsäuren erhaltenen Rohprodd. verwenden, ja man kann
Bildung dieser Einwirkungsprodd. bei Anwesenheit der Oxyaldehyde
ost vornehmen, so daß dieselben gleich bei ihrer Entstehung unter Bil-
ng der neuen Körper in Rk. treten. Dargestellt und beschrieben wur-
das *Cl-*, *Br-*, *J-Methylderivat* des *Salicylaldehyds* und das *Cl-Methyl-
ivat* des *Vanillins*. Das Halogen wird aus diesen Körpern schon durch
in der Kälte als Halogenwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung aro-
tischer Alkohole abgespalten. Durch Behandlung der neuen Körper
Alkoholen der Fettreihe erhält man die entsprechenden Äther dieser
matischen Alkohole, während durch Einw. von Phenolen oder Aminen
tvolle Kondensationsprodd. erhalten werden. Bei Einw. von Metall-
zen wird das Halogen gegen den betreffenden Säurerest ausgetauscht.
neuen Prodd. sollen in der Pharmazie und als Zwischenprodd. für
Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

J. Behrens. Vorkommen des Vanillins in der Vanille[3]). — Nicht
chende erntereife Vanillefrüchte zeigen den Geruch nach Vanille erst
h dem Absterben der Fruchtzellen, vermutlich infolge Glycosidspaltung
rch ein Enzym. Blätter zeigen den Geruch, wenn sie mit verd. H_2SO_4
r HCl auf 100° erhitzt werden. Es gelang dem Vf. nicht, in der
ndelsvanille ein Enzym aufzufinden. *Tr.*

Walter Busse. Über die Bildung des Vanillins in der Vanille-
cht[4]). — Die Tatsache, daß die frische Vanillefrucht, wenigstens in
n Erntestadium, freies Vanillin nicht enthält, daß aber ein Auszug
er solchen Frucht bei Behandlung mit H_2SO_4 oder Emulsin *Vanillin*
ennen läßt, bestärkt Vf. in der Ansicht, daß die Vanillebildung in der
nille auf eine Fermentwirkung zurückzuführen ist. *Tr.*

Aug. Ludw. Frobenius. Vanillin in Essigessenzen[5]). — Vf. teilt
, daß er in einer Frankfurter Essigessenz neben Spuren eines Terpens
en Körper gefunden hat, der vermutlich *Coniferin* ist, da er bei der
ydation *Vanillin* liefert. *Tr.*

A. Stocký. Vanillin in Weinessig[6]). — Vf. hat bei der Unter-
hung verschiedener Essigsorten *Vanillin* in diesen nachgewiesen. *Tr.*

---

[1]) Patentbl. 21, 1420. — [2]) Daselbst 12, 606 (1891). — [3]) Centralbl.
rik.-Chem. 29, 547—549; Ref. Chem. Centr. 71, II, 769. — [4]) Zeitschr.
ters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 21—25. — [5]) Chemikerzeit. 24, 369. —
Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 235.

W. Braeutigam. Der Nachweis und die Bildung vo
den Kartoffelschalen [1]). — Vf. hat gefunden, daß Kartoffel
gewissen Bedingungen *Vanillin* liefern und daß dieses nicht i
fertig gebildet vorkommt, sondern erst in der Wärme sich
der atmosphärische Sauerstoff ist außer Wärme (90 bis 110
Die Menge des Vanillins ist außer von den beiden Faktor
von der Kartoffelsorte abhängig.

Jos. Hanuš. Die Bestimmung des Vanillins neben
— Vf. hat zunächst eine Anzahl von Farbenrkk. zur Bes
Vanillins zu verwerten versucht, gelangte aber hierbei zu ke
baren Resultat. Auch die Entstehung eines Kondensations
in einer wäss. Vanillinlsg. mit neutraler oder saurer $FeCl_3$
und Dehydrodivanillin darstellt, läßt sich deshalb zur Vanilli
nicht benutzen, weil das ausgeschiedene Prod. veränderlic
$Fe(OH)_3$ verunreinigt ist. Führt man jedoch die genannte
mit H_2PtCl_6 in der nachstehend beschriebenen Weise aus
darauf eine quantitative Vanillinbestimmung gründen. 0,
Vanillin werden in Lsg. mit 10 ccm Platinchloridlsg. ver
wird dann auf 50 bzw. 100 ccm aufgefüllt und im Wassertr
das Ganze auf 70 bis 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen
den Niederschlag im Gooch-Tiegel, wäscht mit kaltem
trocknet bei 100 bis 105°. Die Menge des Vanillins berechnet

ermittelten Gewicht des Niederschlages nach den Formeln
bzw. $x = \frac{y + 38,25}{1,04}$, je nachdem man 50 bzw. 100 ccm
hat. y bedeutet die Menge des erhaltenen Niederschlag
beeinflußt, wie entsprechende Versuche des Vfs. zeigen,
Vanillinbestimmung nicht.

William B. Bentley. Die Einwirkung von Salp
Vanillin [3]). — Die vergeblichen Versuche von E. Menke, du
von Chlorvanillin Chlorvanillinsäure darzustellen, veranl
Einw. von verd. HNO_3 auf Vanillin behufs Darst. von Va
prüfen. Als Rk.-Prodd. erhielt Vf. aber statt der erwart
säure eine von Tiemann [4]) als Dehydrodivanillin, $(C_6H_2.CO$
bezeichnete Verb., daneben entstanden Nitrovanillin, Dinitr
eine kleine Menge einer Substanz, die nicht näher identi
konnte. Bei seinen Versuchen digerierte Vf. eine Lsg. von
in 80 Tln. W. nach Zusatz von 8 Tln. HNO_3 (1,38) bei
schieden sich Fällungen ab, die gesammelt wurden und etw
angewandten Vanillins an Nitrovanillin ergaben. Dehydrodi
sich bei diesem Prozeß etwa 20 Proz. Zur Trennung der ein
wurde die Fällung nach kurzem Auswaschen mit W. mit
zogen und gab dieser Auszug das bei 176° schm. *Nitrov*
$(COH)(OCH_3)(OH)NO_2$. Dieses Nitrovanillin kann man
Einw. rauchender HNO_3 auf die Lsg. des Vanillins in Eise

---

[1]) Pharm. Zeitg. 45, 164. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrung
3, 657—667. — [3]) Amer. Chem. J. 24, 171—181. — [4]) Ber.
JB. f. 1885, S. 1307.

(Elementaranalyse läßt im Stich). *Kaliumsalz*, $C_6H_2(COH)(OCH_3)(OK)NO_2 + H_2O$, lange, faserige Kristalle, die H_2O-haltig ziegelrot, H_2O-frei mehr dunkelrot aussehen. Das neben dem Nitrovanillin entstehende *Dehydrodivanillin* ist in allen organischen Lösungsmitteln unl., es löst sich hingegen in KOH und kann aus dieser Lsg. mit CO_2 wieder gefällt werden. Sein Smp. liegt über 300°. Die HNO_3-Mutterlauge, aus welcher das Nitrovanillin getrennt war, enthält noch das von Hertzig schon beschriebene, bei 123° schm. *Dinitroguajacol*, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3.OH$, welches auch aus Nitrovanillin durch weitere Einw. von HNO_3 gewonnen werden konnte. Als Nitrovanillin in alkalischer Lsg. mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wurde, resultierte nach dem Ansäuern neben unverändertem Nitrovanillin die *Nitrovanillinsäure*, $C_6H_2(COOH)(OCH_3)OH(NO_2)$ (1, 3, 4, 5). Letztere wird durch Ä. entzogen und bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 216 bis 216,5° schm. Kristalle. Das obige Nitrovanillin enthält die Gruppen COH, OCH_3, OH, NO_2 in 1, 3, 4, 5 und besitzt demnach eine andere Konstitutionsformel als das von Tiemann durch Nitrieren von Acetvanillin erhaltene Prod. *Tr.*

J. Bougault. Oxydation des Anethols und analoger Körper (Isosafrol, Isoapiol usw.), welche eine Propenylgruppe enthalten [1]). — Als Vf. auf die alkoh. Lsg. von *Anethol* in Ggw. von HgO Jod einwirken ließ, entstand gemäß der Gleichung ($C_{10}H_{12}O + HgO + J_2 = HgJ_2 + C_{10}H_{12}O_2$) ein *Aldehyd*, $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4:CHO$, farblose, geruchlose, stark lichtbrechende Fl., die mit Wasserdampf flüchtig ist, Sdp. 252 bis 254°, fast unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. Bei obiger Rk. muß man kühlen und so lange Jod zufügen, als es aufgenommen wird. Das Rk.-Prod. fällt man mit W., dem etwas JK zur Lsg. des im A. gelösten HgJ_2 zugesetzt ist, aus. Durch Ag_2O wird der Aldehyd in Ggw. von NaOH oxydiert zur *Säure*, $C_{10}H_{12}O_3$. Die mit HCl frei gemachte Säure bildet ein bald kristallisierendes Öl, die Kristalle lassen sich aus sd. W. umkristallisieren und schm. bei 57°. Bei der Oxydation geht diese Säure in Anissäure über, sie entspricht mithin der Zus. $CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.COOH$. Die analog dem obigen Aldehyd aus *Isosafrol*, *Isomethyleugenol* und *Isoapiol* gewonnenen Aldehyde haben die gleichen allgemeinen Eigenschaften wie das obige Prod. Oxydation mit Ag_2O liefert dann entsprechende Säuren. *Säure*, $C_{10}H_{10}O_4$ (Isosafrol), Smp. 80°. *Säure*, $C_{11}H_{14}O_4$ (aus Isomethyleugenol), Smp. 60°. *Säure*, $C_{12}H_{14}O_6$ (aus Isoapiol), Smp. 97°. *Tr.*

Ketone.

G. Perrier. Über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Reaktion [2]). — Nencki [3]) hat Gustavson die Aufklärung der Friedel-Craftsschen Rk. zugeschrieben. Vf. weist darauf hin, daß er bei der Darst. von Ketonen nach der Aluminium-

---

[1]) Compt. rend. 130, 1766—1768. — [2]) Ber. 33, 815—816. — [3]) Ber. 32, 2414; vgl. JB. f. 1899, S. 1917.

chloridmethode[1]) als erster gezeigt hat, daß sich die Rk.
folgenden Phasen vollzieht:

1. $2R.CO.Cl + Al_2Cl_6 = (R.CO.Cl)_2.Al_2Cl_6$.
2. $(R.CO.Cl)_2.Al_2Cl_6 + C_mH_n = 2HCl + (R.CO.C_m$

Diese Hypothese, welche sich durch Isolierung von Do
Säurechloride mit Al_2Cl_6 und durch deren Umsetzung mi
wasserstoffen stützen ließ, erlaubt folgende *Modifikation*
Craftsschen Rk.: Man stellt zuerst die Doppelverbb
$.Al_2Cl_6$ durch gelindes Erwärmen äquimol. Mengen Säu
Al_2Cl_6 her; darauf läßt man dieselben in CS_2-Lsg. auf die
Menge Kohlenwasserstoff einwirken. Nachdem die theor
HCl-Gas entwickelt ist, läßt man abkühlen. Hierbei sc
die Doppelverb. des Ketons mit Al_2Cl_6 kristallinisch ab, u
dieselbe durch kaltes W. zu zerlegen, um zu dem fast re
gelangen.

J. Boeseken. Beitrag zur Kenntnis der Reaktion
Crafts[2]). — Schon Perrier hat gefunden, daß $AlCl_3$
chlorid die Verb. $C_6H_5.CO.Cl.AlCl_3$ gibt, die gegen Feu
empfindlich ist. Auch Vf. konnte diesen Körper isolieren u
Benzol in CS_2 auf denselben einwirken, wobei neben 1
Verb. $C_6H_5CO.C_6H_5.AlCl_3$ entstand, welche gelb gefä
bildet. Mit W. wird dieselbe quantitativ in *Benzophenon*
Vf. nimmt daher im Gegensatz zu Friedel und Gusta
die sogenannte Friedel-Craftssche Rk. in folgenden dre
läuft: $RCOCl + AlCl_3 = R.COCl.AlCl_3$, $R.COCl.AlCl_3$
wasserstoff bzw. Derivat $R_1 = R.CO.R_1.AlCl_3 + HCl$
$.AlCl_3 + nH_2O = R.CO.R_1 + AlCl_3.nH_2O$. Die Anna
der Verlauf der Friedel-Craftsschen Rk. sei, stützt Vf. n
Verfolg der einzelnen Phasen bei Einw. von Bzl., Toluol u
Benzoylchlorid, m-Nitrobenzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlor
sulfochlorid. Vf. hat die einzelnen Reaktionsprodd. isolier
Al-Gehalt festgestellt, und durch Zers. der Additionsprodd.
A. die betreffenden Ketone, Benzophenon, Phenyltolylketon,
keton usw. erhalten. Die meisten dieser Verbb. sind bek
das *Sulfon*, $C_6H_5.SO_2C_6H_4OCH_3$, Kristalle, Smp. 81°.

H. Kronberg. Zur Kenntnis der Friedel-Craftssch
— Vf. ist der Ansicht, daß bei der Friedel-Craftsschen
Ketonen nicht, wie Boeseken[4]) annimmt, ein einfaches
von $AlCl_3$ und Säurechlorid, z. B. $C_6H_5.CO.Cl.AlCl_3$, ent
daß unter Aufschließung der Doppelbindung des Carbo
Säurechlorids eine wirkliche Verb. $C_6H_5.CCl_2.O.AlCl_2$ zus
Diese liefert mit Benzol $C_6H_5.C(C_6H_5)Cl.O.AlCl_2$, welch
Kohlenwasserstoffen nicht mehr reagiert, durch W. aber zu
und dem ziemlich beständigen $HO.AlCl_2$ zerlegt wird.

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1300; vgl. JB. f. 1893, S. 1974. —
chim. Pays-Bas [2] **19**, 19—26; vgl. Kronberg, J. pr. Chem.
nachfolgendes Referat. — [3]) J. pr. Chem. [2] **61**, 494—496. —
chim. Pays-Bas **19**, 19; vgl. vorangehendes Referat.

E. Wedekind. Über eine neue Synthese von Ketonen [1]. (Vorläufige Mitteilung.) — Nach Vf. war bei der Einw. organischer Säurechloride *(Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid)* auf stark basische tertiäre Amine *(Triäthylamin)* entweder ein normales Additionsprod. oder ein durch den organischen Charakter des einen negativen Radikals bedingtes Ausweichsprod. zu erwarten. Die in Ä. oder Bzl. ausgeführte Rk. verlief unter Bildung eines Ausweichsprod. ohne intermediäre Bildung eines Additionsprod. $(C_2H_5)_3N + C_6H_5CH_2COCl = (C_2H_5)_3N.HCl + (C_6H_5CH.CO)_x$. Das Reaktionsprod. bildet ein dickes Öl, das bei 8 bis 10 mm teilweise destillierbar ist. Als Destillat erhält man ein hellgelbes Öl, aus dem ein gut kristallisierendes *Oxim* erhalten werden kann. H_2SO_4 führt das Oxim in das Keton zurück. Dieses regenerierte Keton gibt dasselbe Phenylhydrazon wie das Rohöl. Das Rohöl hat aber trotzdem eine andere, d. h. normale Zus., und man kann aus ihm ein bei 170 bis 171° schm. Keton isolieren. Wirkt Acetylchlorid auf Triäthylamin ein, so entsteht infolge von Polymerisation des zunächst gebildeten Ketons *Dehydracetsäure* (Smp. 108°). Vf. glaubt so eine neue Ketonsynthese ausarbeiten zu können. *Tr.*

P. Petrenko-Kritschenko und P. Kasanetzky. Zur Charakterisierung der Ketoxime [2]. — Vor kurzem zeigte einer der Vf. [3], daß die Oxime der Tetrahydropyronverbb. die Fähigkeit besitzen, mit vielen organischen Lösungsmitteln zusammen auszukristallisieren. Vff. zeigen nun jetzt, daß diese Eigenschaft auch anderen Ketoximen innewohnt. Die Doppelverbb. der Ketoxime mit hoch siedenden organischen Substanzen schm. niedriger als die Ketoxime selbst, diejenigen, welche niedrig siedende Substanzen enthalten, besitzen oft den Smp. der Oxime. Jedoch sind die Smpp. nicht charakteristisch, weil sie von der Art des Erhitzens abhängen, sie werden daher von den Vff. nicht mitgeteilt. *β-Benzildioxim* liefert folgende Doppelverbb.: 1. mit *Glycol*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 1^1/_2 C_2H_6O_2$, 2. mit *Glycerin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 1^1/_2 C_3H_8O_3$, 3. mit *Benzol*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_6H_6$, 4. mit *Anilin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2\,C_6H_7N$, 5. mit *Pyridin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2\,C_5H_5N$, 6. mit *Essigsäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 1^1/_2 C_2H_4O_2$, 7. mit *Aceton*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_3H_6O$. Das *Oxim des Ketoxytriphenyltetrahydrobenzols*, $C_{24}H_{21}O_2N$, liefert die folgenden Doppelverbb.: 1. mit *Äthylalkohol*, $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_6O$, 2. mit *Glycerin*, $C_{24}H_{21}O_2N + 1^1/_2 C_3H_8O_3$, 3. mit *Essigsäure*, $C_{24}H_{21}O_2N + 3\,C_2H_4O_2$, 4. mit *Anilin*, $C_{24}H_{21}O_2N + 2\,C_6H_7N$, 5. mit *Aceton*, $C_{24}H_{21}O_2N + 3\,C_3H_6O$. Das *Diacetyldioxim* liefert 1. mit *Pyridin*, $C_4H_8N_2O_2 + 2\,C_5H_5N$, 2. mit *Glycol*, $C_4H_8N_2O_2 + 1^1/_2 C_2H_6O_2$. *Lw.*

Angelo Angeli. Über die Nitroketone und Orthonitroderivate [4]. — Vf. weist in eingehender theoretischer Begründung darauf hin, daß er gemeinschaftlich mit Rimini [5] das erste Nitroketon dargestellt hat, und zwar in Form des Isomeren, welches aus dem *Nitrosit* des *Safrols* durch Kochen mit A. entsteht. Gegenüber Hantzsch [6] werden Prioritätsansprüche geltend gemacht. *Fa.*

---

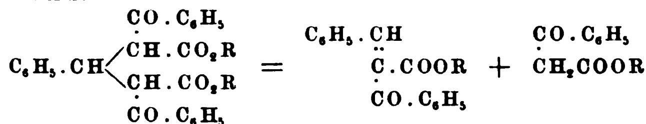
[1] Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 108—110; Ref. Chem. Centr. 72, II, 561. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 287—290. — [3] Daselbst 31, 560 u. 901; JB. f. 1899, S. 2291. — [4] Gazz. chim. ital. 30, II, 261—267; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 41—47. — [5] Gazz. chim. ital. 25, II, 188; JB. f. 1895, S. 1682. — [6] Ber. 32, 575, 3137; JB. f. 1899, S. 1471 u. 1514.

Fr. Kunckell und R. Zimmermann. Über Seler matischer Ketone[1]). — Durch Einw. von $SeCl_4$ auf eine Acetophenon entsteht *Dichlorselenoacetophenon*, (C_6H_5C Vff. haben nun aus diesem Dichlorid, das auch beim Zus des Ketons mit einer Lsg. von SeO_2 in mit HCl gesättigte das Halogen mittels Zn-Staub in CS_2-Lsg. entzogen und *Selenoacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2Se = (C_6H_5COCH_2)_2Se$ (feine gefärbte, bei 73° schm. Nadeln), gelangt. Neuere Versuche und Köning haben gezeigt, daß man diese Reduktion noch rascher bewirken kann, wenn man die alkoh. Lsg. Selencyankalium versetzt. Es wird hierbei rotes Se abge das Filtrat enthält das Keton. Bei Anwendung von überschü cyankalium bildet sich zuweilen auch Diselenoketon, (C_6H *Phenylhydrazon des Selenoacetophenons*, [C_6H_5C(N.NH bildet sich aus dem Keton, wenn man zu dessen alkoh. des Phenylhydrazins in Essigsäure gibt. Kristalle (aus ve keinen bestimmten Smp. *Dibromselenoacetophenon*, (C_6H_5C entsteht bei Einw. von Br auf die äth. Lsg. des Ketons. nadeln, die direkt gefällt bei 97° schm., aus Chlf. kri Smp. 102° haben. *Dijodselenoacetophenon*, ($C_6H_5COCH_2$) liche, glänzende, bei 112° schm. Nadeln. *Dichlorsele* $(C_6H_5COCH_2)_2SeCl_2$. In dieser Verb. lassen sich die 2 Cl durch O, noch durch OH ersetzen, versucht wurde in d die Einw. von Ag_2O und KOH. Im ersten Falle war wei eingetreten, im zweiten Falle war SeO_2 neben Acetoph entstanden und ein Teil des letzteren durch SeO_2 zu unter Bildung von Se und CO_2 oxydiert worden. *Disele* $(C_6H_5COCH_2)_2Se_2$, gelblichweiße, glänzende, lichtbrech vom Smp. 125°. Zur Darst. dieser Verb. wird Dichlorsele mit W. angerieben und mehrere Stunden mit Ä. geschüt $CaCl_2$ getrocknete äth. Fl. liefert beim Einengen und genannte Verb., die man zur Reinigung aus A. kristallisie Cl in die Suspension von Diselenoacetophenon in Ä., so bild Lsg. erfolgt, Chlorselen und Chloracetophenon. Essigs hydrazin gibt mit der alkoh. Lsg. von Diselenoacetopheno harzigen Körper, der ein unreines Hydrazon darstellt. Be W. auf Dichlorselenoacetophenon zerfällt dieses zunächst in phenon, Chloracetophenon und Chlor. Letzteres oxydie Teil des Chloracetophenons zu Benzoësäure. Dem Acetop verhielten sich p-Acetaminoacetophenon und p-Oxymethyla der Einw. von $SeCl_4$. Hierbei entstanden *Dichlorseleno-p-a* $(CH_3CONH.C_6H_4COCH_2)_2SeCl_2$, gelbes, bei 130° schm. sowie *Dichlorselenomethylanisylketon*, ($CH_3O.C_6H_4COCH_2$) seideglänzende, bei 122° schm. Nadeln. Propiophenon liefer *Dichlorselenopropiophenon*, $(C_6H_5COC_2H_4)_2SeCl_2$, weiße, b Nadeln, die leicht zers. werden. p-Tolylmethylketon gibt *Dichlorselenomethyl-p-tolylketon*, $(C_7H_7.COCH_2)_2SeCl_2$, Masse, Smp. 126°, aus Chlf. Smp. 132°. Zerfällt beim Erh

[1]) Ann. Chem. 314, 281—295.

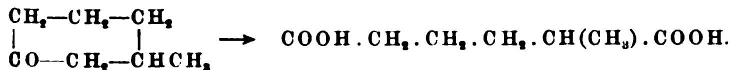
auf 180° in Se und Chlormethyltolylketon (Smp. 56°). Mit Zn-Staub in CS_2 red., gibt die Dichlorverb. das *Selenomethyl-p-tolylketon*, $(C_7H_7.COCH_2)_2Se$, feine, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus A.), Smp. 103°. *Phenylhydrazon*, gelbe, kristallinische Masse ohne bestimmten Smp. *Dibromselenomethyl-p-tolylketon*, $(C_7H_7COCH_2)_2SeBr_2$, weiße, derbe, bei 112° schm., wenig beständige Nadeln. *Dichlorselenomethyl-m-xylylketon*, $(C_8H_9.COCH_2)_2SeCl_2$, aus m-Xylylmethylketon und $SeCl_4$ dargestellt, bildet feine, weiße, bei 125° schm. Nadeln, aus Chlf. Smp. 128°. *n-Propylphenylketon* reagiert nicht mit $SeCl_4$. Aus Methylpseudocumylketon und $SeCl_4$ entsteht *Dichlorselenomethylpseudocumylketon*, $(C_9H_{11}COCH_2)_2SeCl_2$, feine weiße, bei 139° schm. Nadeln. *Dichlorselenomethylcumylketon*, $[(CH_3)_2CH.C_6H_4COCH_2]_2SeCl_2$, weiße, derbe, bei 119° schm. Nadeln. Aus Diphenylacetyl bzw. α-Methylnaphtylketon wurden erhalten: *Dichlorselenoacetyldiphenyl*, $(C_6H_5.C_6H_4COCH_2)_2SeCl_2$, weiße, bei 136° schm. Nadeln (aus Chlf.), sowie *Dichlorselenomethylnaphtylketon* (weiße, krümelige, bei 116° schm. Masse). Aus *Äthylnaphtylketon* läßt sich nur schwierig ein entsprechendes Dichlorselenoketon bereiten. *Tr.*

D. Vorländer. Über die Anlagerung von Ketomethanderivaten an ungesättigte Verbindungen [1]). — Die Addition von Natriummalonester tritt oft in alkoh. Lsg. nicht ein, wohl aber in Bzl. oder Ä. Vf. findet, daß *Benzalbisbenzoylessigester* durch Natriumäthylat in A. gespalten wird:



Ebenso zerfällt *Pulegonmalonester* durch Natriumäthylat in A., in Pulegon und Malonester. Die Rk. der Ketonmethanderivate mit ungesättigten Verbb. ist also umkehrbar und verläuft je nach den Bedingungen der Rk. nach der einen oder anderen Richtung. Vf. dehnt die Schlüsse aus diesen Beobachtungen auch auf andere Klassen von Verbb. aus. *Fro.*

Wl. Markownikow. Die Oxydation cyklischer Verbindungen [2]). — Wie Vf. und andere Forscher gezeigt haben, verläuft die Oxydation der einfachen cyklischen Polymethylene, ebenso der entsprechenden Ketone, durch HNO_3 so, daß eine zweibasische Säure mit derselben Anzahl C-Atome entsteht. Bei substituierten Polymethylenen und Ketonen aber verläuft die Rk. komplizierter. Um die bei ihnen geltenden Gesetzmäßigkeiten festzustellen, oxydierte Vf. das *β-Methylhexanon* mit HNO_3. Sie erhielten eine Säure, Smp. 52 bis 53°, deren Ester linksdrehend ist und $Sdp._{40}$ 160°, $Sdp._{760}$ 252 bis 253° unter merklicher Zers. hat. Es fand also die Rk. statt:

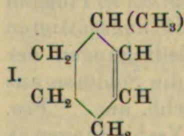


Die gebildete Säure ist die *α-Methyladipinsäure.* Vf. will auch die anderen Ketone dieser Reihe untersuchen. Aus der α-Methyladipinsäure will er das α-Methyladipinketon und andere, bisher fast unbekannte, Derivate dieser Reihe darstellen. Die Verwendung der HNO_3 als Oxy-

[1]) Ber. 33, 3185—3187. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 305—307.

dationsmittel empfiehlt sich deshalb, weil sie schneller w Oxydation weniger kompliziert verläuft.

J. Kondakow und J. Schindelmeiser. Zur Syn Terpenreihe [1]). — Nach einem historischen Rückblick, in Erklärung der Aufspaltung von ungesättigten $\alpha\beta$-Ketonen die Eigenschaften des aus Pulegon dargestellten *Methyl-1-cy* besprochen. Sdp.$_{759}$ 168,5 bis 169°, D.$^{20}_{20}$ 0,9129, D.$^{20}_{4}$ 0,8961 Molekularrefraktion 32,44, $[\alpha]_D + 12^0\ 24'$ im 1 dcm-Ro Tabelle sind dann die Eigenschaften dieses Ketons zus zum Vergleich mit den von anderen Forschern dargeste Die Reduktion dieses Ketons, welche vorläufig nicht nähe ist, lieferte neben einem kristallinischen Prod. das *Methyl-1-c* Sdp.$_{764}$ 174°, D.$^{20}_{20}$ 0,9150, D.$^{20}_{4}$ 0,9135, n_D 1,45809, Molek 33,96, $[\alpha]_D - 4^0\ 7'$. In einer Tabelle sind die angeführt denjenigen verglichen, welche von anderen Forschern erh Mischt man den genannten A. mit bei — 20° gesättigter H man bei gewöhnlicher Temperatur drei Schichten. Die Rl wenn die mittlere Schicht verschwunden ist, und man *Methyl-1-cyklohexanolbromid-3*, Sdp.$_{11}$ 60°, D.$^{20}_{2}$ 1,2634, n^{20}_D 1,49794, $[\alpha]_D + 1^0\ 23'$, Molekularrefraktion 41,04. Da Bromid unterscheidet sich im Sdp. von dem von Knoe schriebenen Prod., im Drehungsvermögen von dem von Z haltenen Prod. Wird das genannte Bromid mit alkoh. K Wasserbade behandelt, so resultiert *Tetrahydrotoluol*, Sdp.$_7$ 103,5°, D.$^{21,8}_{21,8}$ 0,80177, D.$^{20}_{20}$ 0,8022, D.$^{20}_{4}$ 0,8013, n^{20}_D 1,4 kularrefraktion 31,73, $[\alpha]_D + 80^0\ 46'$. Die Eigenschaften gleichen wie die, welche von anderen Tetrahydrotoluol ermittelt sind. Für ein hydrotoluol könnte die Formel I spreche Knoevenagel aus dem A. mit P_2O_5 be hydrotoluol zeigte folgende Eigenschafte bis 105°, n^{20}_D 1,44445, D.$^{20}_{20}$ 0,8028, Molek 31,78. Es werden wahrscheinlich bei der Knoevenagels lungsweise mehr von inaktiven Isomeren gebildet. Das aus dem Bromid bereitete Tetrahydrotoluol gibt mit CH_3 von $ZnCl_2$ ein nach Carvon riechendes Chlorketon, das ei und aus dem durch Austausch von OH gegen Cl ein Ket steht. Ferner addiert Tetrahydrotoluol Essigsäureanhydr säure. Der bei der oben geschilderten Darst. des A. erw linische Körper ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, bleibt Dest. zurück. Aus W. erhält man dieses Prod. in zarten l die über CaO 45,5 Proz. an Gewicht verlieren. Krist Smp. 73° (aus A.), Smp. 92,5° (über CaO getrocknet), Sm (an der Luft verwittert), Smp. 83 bis 84°. In 10%iger L Rohr bei 20° $\alpha = + 1^0\ 1'$. Mit HBr entstehen zwei Brom flüssiges und ein kristallinisches (Smp. 126°). Mit Ag Bromide einen intensiv nach Pelargoniumöl riechenden K



[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 477—490.

O. **Wallach**. Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 50. Abhandlung. Neue Synthesen in der Terpenreihe [1]). — Vf. hat in Ketone Säureradikale durch Vermittelung von Zn in Ggw. von halogenisierten Säureestern eingeführt. I. *Derivate des β-Methylcyklohexanons* (mitbearbeitet von Jul. Salkind). Gibt man die berechnete Menge Zn-Späne zu dem Gemisch von Methylhexanon und Bromessigsäureäthylester, bringt die Rk. durch Erwärmen in Gang, gießt nach vollendeter Rk. das Prod. in verd. H_2SO_4, äthert das abgeschiedene Öl aus und unterwirft das Reaktionsprod. nach Verdunsten des Ä. der fraktionierten Dest., so erhält man neben hoch sd. Prodd. (vermutlich Kondensationsprodd. des Ketons) den *β-Methylcyklohexanolessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$ $= \begin{matrix} CH_3CH.CH_2.C(OH)CH_2COOC_2H_5 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$, Sdp. 254 bis 256°, $Sdp._{21}$ 127 bis 129°, $D._{18}$ 1,0035, $n_D^{18} = 1,4581$. *β-Methylcyklohexanolessigsäuremethylester*, analog dargestellt, Sdp. 240°, $Sdp._{23}$ 120 bis 125°. Beim Kochen mit C_2H_5ONa geben die genannten Ester die *β-Methylcyklohexanolessigsäure*, $C_7H_{12}(OH)CH_2.COOH$. Zähflüssiges Öl, *Ag-Salz*, $C_9H_{15}O_3Ag$. Bei der genannten Verseifung entsteht auch durch Spaltung des Oxyesters Methylhexanol. Beim Erhitzen des Methylhexanolessigsäureäthylesters mit $KHSO_4$ auf 130° bildet sich *β-Methylcyklohexenessigester*, $C_7H_{11}.CH_2COOC_2H_5$, Sdp. 229 bis 231°, $Sdp._{23}$ 111 bis 112°. Der entsprechende *Methylester*, $C_{10}H_{16}O_2$, wird analog bereitet, Sdp. 214 bis 217°, $Sdp._{23}$ 103 bis 105°, D. 0,97, n_D^{25} 1,4635. Aus den angeführten Estern entsteht bei der Verseifung mit C_2H_5ONa glatt die *β-Methylcyklohexenessigsäure*, $C_7H_{11}CH_2COOH$, in W. wenig l. Öl, Sdp. 245 bis 255°, $Sdp._{23}$ 146 bis 149°, D. 1,015, n_D^{27} 1,4807, *Ag-Salz*, $C_9H_{13}O_2Ag$, *Amid*, farblose, bei 149 bis 150° schm. Blätter. Beim Erhitzen des Na-Salzes der vorgenannten Säure mit Natronkalk bildet sich ein bei 124 bis 131° sd. Kohlenwasserstoff. II. *Derivate des Suberons* (mitbearbeitet von van Beeck-Vollenhoven). *Suberolessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}{>}C(OH)CH_2COOCH_3$, Sdp. 249 bis 257°, $Sdp._{12}$ 141 bis 145°, D. 1,037, n_D^{20} 1,47017. Der *Äthylester* ähnelt dem Methylester. *Suberenessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{16}O_2$, Fl., $Sdp._{18}$ 125 bis 126°, *Äthylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, $Sdp._{23}$ 135 bis 136°. *Suberenessigsäure*, $C_8H_{13}.COOH$, dicke Fl., $Sdp._{17}$ 158 bis 159°, D. 1,035, n_D^{20} 1,492, *Ag-Salz*, $C_9H_{13}O_2Ag$. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck spaltet die Suberenessigsäure CO_2 ab und gibt einen petroleumartig riechenden *Kohlenwasserstoff*, C_8H_{14}, Sdp. 138 bis 140°, D. 0,824, n_D^{20} 1,4611. In dem Kohlenwasserstoff liegt ein *Methylencykloheptamethylen* (Formel I) vor. III. *Derivate des β-Methylpentanons.* Der *Methylpentanolessigsäuremethylester* sd. bei 110 bis 115° bei 12 mm, der entsprechende *Äthylester* bei 115 bis 120° bei 12 mm. Aus dem Äthylester entsteht mit $KHSO_4$ der *ungesättigte Ester*, $C_6H_8(CH_3)CO_2C_2H_5$, $Sdp._{15}$ 88 bis 91°. Die hieraus

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}{>}C:CH_2$$

---

[1]) Ann. Chem. **314**, 147—167.

durch Verseifen gewonnene Säure gibt das *Ag-Salz*, $C_8H_{11}O_2$
vate des Carvons. Methyl-1-isopropyl-4-phenylessigsäure
$= C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)CH_2.COOH$. Zu dieser Säure (Sm
Sdp.$_{15}$ 180 bis 183°) gelangt man, wenn man den bei d
Carvon auf Bromessigsäureester in Ggw. von Zn gebildeten
liert und die bei der Dest. durch H_2O-Abspaltung gebildet
$.CH_2COOC_2H_5$ mit C_2H_5ONa verseift. Wird die oben ge
$C_{12}H_{16}O_2$ in rauchende HNO_3 eingetragen, so resultie
$C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_2$, weiße Blättchen vom Smp. 196 bis 197°
des Bihydrocarvons. Aus Bihydrocarvon, Bromessigsäureä
Zn entsteht der *Äthylester*, $C_{14}H_{24}O_3$, Sdp. 282 bis 28
n_D^{20} 1,47664, riecht nach Cedernöl. *Methylester*, $C_{13}H_{22}$
niedriger als der Äthylester. *Säure*, $C_{10}H_{16}(OH)CH_2COO$
bis 208°. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{16}(OH)CH_2COOAg$. Beim Desti
die Säure CO_2 ab und liefert ein Gemenge des *Alkohols*, C_{10}
und des *Kohlenwasserstoffs*, $C_{11}H_{18}$ (möglicherweise ein Ho
VI. *Derivate* des *Thujons* und *Isothujons* (mitbearbeitet von
Der rohe *Thujolester* (Sdp.$_{14}$ 154 bis 164°) gibt beim
C_2H_5ONa die *Thujolessigsäure*, $C_{10}H_{16}(OH)CH_2.COOH$, fa
Smp. 90 bis 91°, *NH_4-Salz*, fest und luftbeständig, *Ag-Salz*,
Aus dem Isothujon konnte eine entsprechende *Säure* in
170° schm. Kristallen erhalten werden.

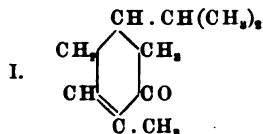
J. v. Braun. Kondensation von Methylhexanon
propionsäure und α-Bromisobuttersäureester[1]). — Bei
dieser Rk. erwärmt man das Keton, den gebromten Ester
bis sich eine Trübung in der Fl. zeigt und Gasblasen au
entfernt man die Flamme, setzt das Zn portionsweise zu, e
mals zum Schluß einige Minuten über freier Flamme,
aktionsprod. breiartig geworden ist, und zers. es nach
schließlich mit W. und H_2SO_4. Das aus *Methylhexanon*
propionsäureester erhaltene *Kondensationsprod.*, $C_{12}H_{22}O_3$
$(OH).CH.(CH_3)COOC_2H_5$, bildet eine schwach gefärbte
genehm riechende Fl., Sdp.$_8$ 128 bis 133°, und stellt den
Methylhexanolpropionsäure dar. Bei der Verseifung d
Esters mit C_2H_5ONa resultierte nicht die Methylhexanol
sondern eine durch H_2O-Abspaltung entstandene *Säure*, C_1
bei 10 mm bei etwa 155° sd. Fl., Ag-Salz, $C_{10}H_{15}O_2Ag$.
prodd. waren *Methylhexanon*, Methylhexanol und Propion
Verseifung entstanden. Das Öl, welches aus *Methylhexanon*
isobuttersäureester erhalten wird, gibt bei der fraktioniert
Anteil (Sdp.$_{10}$ 134 bis 139°). In diesem Anteile liegt ein
Oxyesters, $C_{13}H_{24}O_3$, und *Methylhexenmethylhexanons* vo
ester liefert bei der Verseifung mit C_2H_5ONa Buttersä
hexanon sowie dessen Kondensationsprodd. und eine ölige,
nicht näher charakterisierte Säure. Einen *ungesättigten Es*
(Sdp.$_8$ 116°), erhält man neben Methylhexanon und hoch sd
man $KHSO_4$ bei 150 bis 160° auf den Oxyester, $C_{13}H_{24}$
läßt. Verseifung des ungesättigten Esters führt zu eine

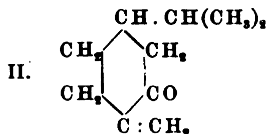
[1]) Ann. Chem. 314, 168—177.

geruchlosen *Säure*, $C_{11}H_{18}O_2$, die durch ihr Ag-Salz, $C_{11}H_{17}O_2Ag$, charakterisiert wurde. Diese Säure spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und gibt den *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{18}$. *Tr.*

S. Smiles. Ein Beitrag zur Stereochemie des Schwefels: Eine optisch-aktive Sulfinbase [1]). — Aus ω-Bromacetophenon und Methyläthylsulfid entsteht ein *Sulfinbromid*, $C_{11}H_{15}OSBr = \frac{C_2H_5}{CH_3}>S<\frac{CH_2.COC_6H_5}{Br}$, welches ein as-C-Atom enthält und daher in eine aktive Komponente spaltbar sein sollte. Diese Spaltung ist dem Vf. durch α-Bromcamphersulfosäure gelungen. *i-Methyläthylphenacylsulfinbromid* (Formel siehe oben) wird erhalten aus 19 g *Bromacetophenon* und 9 g *Methyläthylsulfid* bei gewöhnlicher Temperatur. Glasartige Masse, die nicht kristallisiert werden konnte. *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{15}OSCl)_2PtCl_4$, Smp. 173 bis 174°. *Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_8N_3S$. Gelbe Nadeln aus Aceton + A. Smp. 118 bis 119°. *l-Methyl-äthylphenacylsulfin-d-bromcamphersulfonat.* Aus dem Bromid und dem Ag-Salz der Säure beim Kochen in A. Farblose Nadeln aus A. Smp. 194 bis 195°, $[\alpha]_D^{19}$ + 49,7° (0,3695 g in 25 ccm W.). Aus der alkoh. Lsg. der beiden Salze erhält man mit alkoh. Pikrinsäurelsg. die beiden Pikrate: *l-Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_8N_3S$. Goldgelbe Nadeln aus Aceton, Smp. 125°. $[\alpha]_D$ = — 9,2° (0,5168 g in 25 ccm Aceton). *d-Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_8N_3S$. Gelbe Nadeln, Smp. 123 bis 124°. $[\alpha]_D$ = + 8,1° (0,1963 g in 10 ccm Aceton). *Methyläthyldesylsulfinbromid*, $S(CH_3)(C_2H_5)(C_{14}H_{11}O)Br$, aus *Bromdesoxybenzoin* und Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer rein zu erhalten. *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{19}SCl)_2PtCl_4$. Smp. 177° unter Zers. *Pikrat*, $C_{23}H_{21}O_8N_3S$. Gelbe Blättchen aus A. Smp. 162°. *Bsch.*

F. W. Semmler. Über Carvotanaceton, Tanaceton und Terpenon, $C_{10}H_{16}O$ (aus Tetrahydrocarvon [2]). — In dem Carvotanaceton, welches durch Erhitzen von Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$, im Rohr auf etwa 280° erhalten wird, liegt ein ungesättigtes Tetrahydrocarvon, also ein wahrer hydrierter Cymolabkömmling vor. Für das *Carvotanaceton* nimmt Vf. die sog. Orthoform (Formel I) an. Mit dem Carvon hat das Carvotanaceton den Geruch sowie die Fähigkeit, sich mit H_2S zu verbinden, gemeinsam.

I. 

II. 

Für letztere Rk. scheint die Gruppierung $\frac{.CO}{.CH}>C.CH_3$ charakteristisch zu sein. Um die Aboxydation des Carvotanacetons zu studieren, hat Vf. zu einer Emulsion desselben in W. unter Eiskühlung die für 6 O berechnete Menge verd. $KMnO_4$-Lsg. gegeben und die eingeengte Reaktionsfl. nach dem Ansäuern ausgeäthert. Das resultierende Säuregemisch bestand aus *Brenztraubensäure* und *Isopropylbernsteinsäure* (Smp. 112°, Sdp. 212°). Der Smp. der schwer zu reinigenden *Schwefelwasserstoffverb. des Carvotanacetons*, das möglicherweise mit einem aus

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1174—1179. — [2]) Ber. 33, 2454—2459.

den hoch sd. Anteilen des Thujaöles isolierten Keton C_{10} ist, liegt bei 95°. Bei der Darst. des Carvotanacetons entstehen nebenbei noch andere Ketone, mit deren St beschäftigt ist. Das von v. Baeyer aus Tetrahydrocarv *Terpenon*, $C_{10}H_{16}O$, gab bei der Oxydation eine *Säure*, C bei weiterer Oxydation die bei 112° schm. Isopropylbernst Nach Vf. dürfte dem Terpenon hiernach vielleicht die s (Formel II) zukommen. Für die *Tanaceton*-Formel hält mit der Brückenbindung 4:6 für die richtige, da man so des Tanacetons in Isothujon am besten erklären kann.

J. Kondakow und E. Lutschinin. Bemerkung[1] bezugnehmend auf eine Arbeit von Klages, mit, daß dem genannten Autor veröffentlichten Versuchen über Is *Dihydrocarvons* in *Carvenon* durch Einw. von Ameisen Bestätigung der Voraussage von Kondakow und Go blicken. Von letzteren ist schon vor zwei Jahren auf die Wirkung der organischen Säuren gegenüber Dihydrocarv worden.

H. Labbé. Über ein Dihydrodisulfonsäurederivat — Vf. zeigt, daß Carvon keine normale $NaHSO_3$-Verb. b jedoch aus diesem Keton leicht ein Dihydrodisulfonsäure kann, wenn man das Keton am Rückflußkühler mit einer die mit Soda versetzt ist, erhitzt. Nach $^3/_4$ stündigem E Keton gelöst, man dampft dann die Lsg. ab, zieht in d A. aus und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Das man von neuem ein, zieht wieder mit A. aus und wieder noch ein drittes Mal, indem man schließlich im Vakuum erhält so das *Natriumsalz der Carvondihydrodisulfonsäure*, $= C_{10}H_{14}O(SO_3HNa)_2$, als weißes oder gelblichweißes P man durch Einw. von Alkali das Carvon regenerieren ka beiden Radikale ist in genannter Verb. sicher an eine der dungen gebunden. Um die Frage zu entscheiden, ob die noch erhalten, wurde die Darst. eines Semicarbazons vers konnte jedoch nur als Gummi und nicht in analysenreiner werden. Mit Hilfe der $NaHSO_3$-Verb. kann man nun Carvons in Gemischen mit Kohlenwasserstoffen ermittel Zwecke schlägt Vf. zwei Wege vor. 1. Das Carvon entha mit $NaHSO_3 + Na_2CO_3$ erhitzt und nach dem Erkalte Rk. getretene Ölanteil mit Ä. extrahiert. 2. Da Carvon dem etwas Na_2CO_3 zugesetzt, beim Erhitzen die ll. D säureverb. liefert, so kann man unter Anwendung einer von bekanntem SO_2-Gehalt nach Bildung der $NaHSO_3$-V Gehalt zurückmessen und daraus den Carvongehalt bere

L. Tschùgaeff. Über die Umwandlung von Carvon — Den Übergang von Carvon zu optisch-aktivem Limo mit Hilfe der von ihm beschriebenen Xanthogenmethod

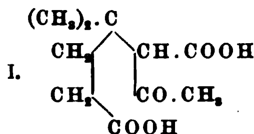
[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 63—64. — [2]) Daselbst [2] 56, 255; S. 2273. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 280—286. — [4]) Ber. 3 [5]) Ber. 32, 3332; vgl. JB. f. 1899, S. 2030.

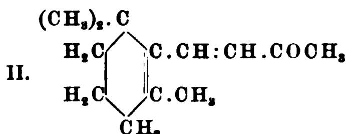
Als Ausgangsmaterial diente Dihydrocarveol (D_4^{20} 0,9274, $[\alpha]_D + 30,56^0$), welches aus Rechtscarvon durch Reduktion mit Na hergestellt war. Hieraus wurde *Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester*, $C_{10}H_{17}O.CS.SCH_3$ (gelbes, dickflüssiges Öl), bereitet und dieser Ester der trockenen Dest. unterworfen. Nach sorgfältiger Reinigung über Na wurde ein citronenähnlich riechender Kohlenwasserstoff (Sdp. 172 bis 176°) gewonnen, dessen bei 174 bis 176° übergehender Anteil, in äth.-amylalkoh. Lsg. mit Br behandelt, *Limonentetrabromid*, $C_{10}H_{16}Br_4$ (Smp. 104 bis 105°), lieferte. Dasselbe gab in Bzl.-Lsg. $[\alpha]_D - 72,56^0$. Es war mithin l-Limonen entstanden, das nach Wallachs Untersuchungen dem Rechtscarvon entsprechen soll. *Tr.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Zerlegung des Jonons in α- und β-Jonon. [D. R.-P. Nr. 106512][1]). — Aus der neutralen oder schwach alkalischen Lsg. des Jonons in Bisulfit bzw. Sulfit können zwei Isomere, das α- und das *β-Jonon*, gewonnen werden. Beim Eindampfen der Lsg. kristallisieren zuerst die Hydrosulfonsäurederivate des α-Jonons aus. Bei der Dest. der Lsg. in einem starken Dampfstrome wird im wesentlichen nur β-Jonon in Freiheit gesetzt. Der in ausreichend verd. Zustande ausgesprochene Veilchengeruch zeigt bei beiden Isomeren nur kaum erkennbare Verschiedenheit. *Oett.*

Haarmann und Reimer. Über die Kondensation von Citral mit Aceton[2]) teilt die genannte Firma in einem Rundschreiben u. a. mit, daß man unter Verwendung von Chlorkalklsg. als kondensierendes Agens eine Ausbeute von 40 Proz. *Pseudojonon* erreicht, sofern so viel Aceton zugegen, daß auch nach dessen Zers. durch die Chlorkalklsg. noch von diesem Prod. zur Kondensation vorhanden ist. *Tr.*

Ferd. Tiemann. Über die Verbindungen der Cyklocitralreihe[3]). — Die Verbb. der Citralreihe mit der Kohlenstoffkette $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CHR$ lassen sich durch Säuren in isomere cyklische Verbb. überführen. Aus dem *Pseudojonon* erhält man durch Einw. von Säuren zwei isomere Ketone, $C_{13}H_{20}O$ (α- und *β-Jonon*). Durch weitere Versuche zeigt Vf. nun, daß auch alle anderen Verbb. der Cyklocitralreihe in je zwei isomeren Formen existieren und daß bei der Inversion stets ein Gemisch dieser beiden Isomeren entsteht, die in ihrer Konstitution den beiden Jononen entsprechen. Diese Verbb. unterscheiden sich durch die Lage der im Ringe enthaltenen Äthylenbindung. Von der α-Cyklogeraniumsäure gelangt man bei der Oxydation zur Geronsäure und dann zur ββ-Dimethyladipinsäure. Hierbei bildet sich zunächst ein von Tigges aufgefundenes Zwischenprod. von der Formel I.



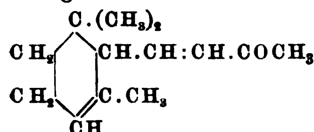


Alle Cyklocitralverbb. der α-Reihe lassen sich nun durch den Abbau auf die Isogeronsäure (Semicarbazon, Smp. 198°) und die ββ-Dimethyladipinsäure zurückführen, diejenigen der β-Reihe dagegen auf die Geronsäure

[1]) Patentbl. 21, 155. — [2]) Chem. Centr. 71, I, 544. — [3]) Ber. 33, 3703—3710.

(Semicarbazon, Smp. 164°) und die αα-Dimethyladipinsä
β-Jonon ergibt sich daher auf Grund seines Abbaues w
these aus dem β-Cyklocitral die der β-Reihe entspreche
formel II.

Ferd. Tiemann. Über die Konstitution des α-Jonc
Zweck der Konstitutionsbestimmung von α-Jonon hat Vf
kristallisierten Oxim (Smp. 90°) abgeschiedene α-Jonon
emulsion vorsichtig mit $KMnO_4$ oxydiert, das Filtrat hier
angesäuert, mit CrO_3 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärn
lich die Oxydationsprodd. der Fl. mit Ä. entzogen. Die b
tion gewonnenen Säuren wurden mit Cu-Acetat getrennt.



Isogeronsäure (erkannt durc
schm. Semicarbazon, $C_{11}H_{1}$
aber Geronsäure nachgewi
Es dürfte hierdurch die
Formel für α-Jonon bestäti

R. Schmidt. Über die Untersuchung von Veilchenp
Jonon[2]). — Nachdem Vf. die verschiedenen Wege, die z
des *Jonons* bekannt sind, besprochen hat, gibt er eine Zus
von einigen erprobten Methoden. Um das Untersuchung
Parfüms, Pomaden usw. zu isolieren, verfährt man wie
Lsgg. gießt man in W. und äthert aus. Bei Mischunge
Harzen oder anderen hoch sd. Beimengungen wird Jono
dampf übergetrieben. Bei Pomaden extrahiert man erst
w. A. und treibt dann aus der alkoh. Lsg. das Jonon mit
über. Bei qualitativen Proben kann man auch das Öl im
treiben, man benutzt dann die bei 125 bis 135° bei 12 mn
Fraktion zur Prüfung. Bei der Vorprüfung des Öles mis
desselben mit 0,5 g p-Bromphenylhydrazin und 2,5 g Eise
den Smp. der entstandenen Verb. *β-Jonon-p-bromphenylh*
bei etwa 110 bis 115°. Ist α-Jonon im Ausgangsöl in nic
Menge vorhanden, so kann sich der Smp. bis auf 40° erhöh
nung der Ketone von anderen Beimengungen wird das von
herrührende und von diesem in einem Gutachten niedergel
vorgeschlagen. Zu diesem Zwecke werden 50 g Rohöl
von 83 g p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Na in 500 g W.,
Lsg. von 2 g konz. H_2SO_4 in 50 ccm W. angesäuert ist, in
maschine 10 Stdn. geschüttelt, dann setzt man 3 g wasser
bis zur alkalischen Rk. hinzu und gibt so viel Ammonsul
Fl. drei Schichten bildet, eventuell unter nochmaligem Z
Nach 20 maligem Ausäthern werden die mit Phtalsäure
setzten wäss. Lsgg. mit Wasserdampf destilliert. Das D
man hierauf aus und verwendet die bei 12 mm Druck bei
übergehende Fraktion zur Prüfung. Die äth. Ausschü
man vorher abgetrennt hatte, müssen die Beimengunge
enthalten. *Trennung des α-Jonons und β-Jonons.* Dieselbe
daß beide Jonone mit neutraler Bisulfitlsg. Verbb. eingeh
diejenige des β-Jonons leichter spaltbar ist als die des α

[1]) Ber. 33, 3726—3727. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 19

einer quantitativen Trennung dieser beiden Ketone müssen fremde Beimengungen nach der A. v. Baeyerschen Methode entfernt werden, zum qualitativen Nachweis genügt die Fraktion $Sdp._{12}$ 125 bis 135°. Destilliert man die durch Bisulfit schwach sauer gemachte Jononbisulfitlsg. mit Wasserdampf, so wird nur *β-Jonon* abgespalten, das durch sein bei 148° schm. *Semicarbazon* bzw. sein bei 118° schm. *p-Bromphenylhydrazon* charakterisiert wird. Nachdem das *β*-Jonon abgetrieben, macht man die Fl. mit NaOH alkalisch und treibt dann das *α*-Jonon über, das durch sein bei 143° schm. *p-Bromphenylhydrazon* erkannt wird. Liegt wenig *α*-Jonon neben der *β*-Verbindung vor, so bedient man sich zur näheren Charakterisierung der Semicarbazone, die man fraktioniert kristallisiert. *Tr.*

A. Collet. Über einige Jodderivate des Methylphenylketons [1]). — Durch Einw. von KJ auf Chlormethyl-p-chlorphenylketon erhält man *Jodmethyl-p-chlorphenylketon*, $CH_2J.COC_6H_4Cl$, farblose, seideglänzende, bei 75,5° schm. Nadeln, die in alkalischer Lsg. mit $KMnO_4$ p-Chlorbenzoësäure geben. *Jodmethyl-p-bromphenylketon*, $CH_2J.COC_6H_4Br$, aus Chlormethylbromphenylketon und KJ entstehend, weiße, bei 90° schm. Nadeln. Gibt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure. *Dijodmethylphenylketon*, $CHJ_2.COC_6H_5$, bildet sich, wenn man Dichlormethylphenylketon in A. mit KJ erhitzt. Bei 25 bis 30 mm unzers. destillierende Fl. *Dijodmethyl-p-chlorphenylketon*, $CHJ_2.COC_6H_4Cl$, aus dem entsprechenden Dibromderivat mit JK resultierend, farblose, kleine Kristalle, Smp. 111 bis 112°. *Dijodmethyl-p-bromphenylketon*, $CHJ_2COC_6H_4Br$, farblose, bei 119 bis 120° schm. Kristalle. *Trijodmethylphenylketon*, $CJ_3.COC_6H_5$, wird aus Trichlormethylphenylketon und KJ bereitet, läßt sich aber nicht in analysenreinem Zustande erhalten. Öl, unl. in W. *Tr.*

Franz Kunckell. Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone [2]). — Leicht und mit guter Ausbeute erhält man p-Amidoacetophenon und dessen Homologe nach folgender Methode. Acetanilid und CH_3COBr werden in CS_2 mit gepulvertem $AlCl_3$ versetzt, und nach Vollendung der Rk. durch Erwärmen gibt man die entstandene dickflüssige Schicht zur Zers. der Al-Doppelverb. auf Eis. Das bröckelige Rk.-Prod. liefert nach dem Reinigen aus W. mit Zuckerkohle das bei 166 bis 167° schm. *p-Acetylamidoacetophenon*, aus dem man durch Erhitzen mit 15%iger HCl das bei 104 bis 106° schm. *p-Amidoacetophenon* in langen, gelben Nadeln bereiten kann. *p-Acetylamidopropiophenon (p-Propionylacetanilid)*, $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.NH.COCH_3)$, blaßgelbe, bei 161° schm. Nadeln, erhält man aus Acetanilid und Propionylchlorid. Spalten mit HCl führt zum *p-Amidopropiophenon*, $C_9H_{11}ON = NH_2.C_6H_4.COC_2H_5$, lange, gelbe Nadeln, Smp. 140°. *Chlorhydrat*, $C_9H_{12}ONCl$, weiße Nadeln, Smp. 198°. *Sulfat*, weiße, bei 225° schm. Blättchen. Aus Acetanilid und n-Butyrylchlorid wurde *p-Acetylamido-n-butyrophenon (p-n-Butyrylacetanilid)*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (weiße Nadeln aus W., Smp. 142°), bereitet. Das *p-Amido-n-butyrophenon*, $C_{10}H_{13}ON$, bildet bei 84° schm. Kristalle (aus W.). *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{14}ONCl$, weiße, bei 178° schm. Nadeln. *Sulfat*, Smp. 216°. Aus p-Amidopropiophenon und Chlorkohlensäureester ge-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 829—832. — [2]) Ber. 33, 2641—2644.

winnt man *p-Propionylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{12}H_{1}$ $.CO.NH.C_6H_4.COC_2H_5$, schöne, weiße, bei 154° schm. N *pionylphenylharnstoff*, $C_{10}H_{12}O_2N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4CO$ aus CNOK und Amidopropiophenonchlorhydrat, Smp. 218° mit einer äth. Lsg. von Amidopropiophenon den *Diprop* $C_2H_5CO.C_6H_4.NH.CONHC_6H_4.COC_2H_5$.

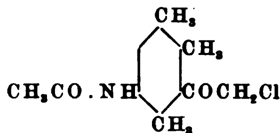
Franz Kunckell. Über einige halogenisierte, arom ketone [1]). — Vf. hat Anilide in Ggw. von CS_2 mit den Ha der Säurechloride durch $AlCl_3$ zur Rk. gebracht. *p-Chlor (p-Acetaminochloracetophenon)*, $C_{10}H_{10}O_2NCl = Cl.CH_2.$ $.COCH_3$, aus Acetanilid und Chloracetylchlorid entstehend Nadeln (aus Chlf., A.), Smp. 212°. Gibt mit $KMnO_4$ die *p-Acetaminobenzoësäure*, beim Kochen mit 20%iger HCl *chloracetophenon*, $C_8H_8ONCl = NH_2.C_6H_4COCH_2Cl$, gelb Blättchen (aus Bzl.), Smp. 147°. Durch Kochen von A acetophenon mit K-Salzen organischer Säuren in A. trat Cl der Säurerest. Dargestellt sind auf diese Weise *Essi amidobenzoylmethylester*, $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3COOCH_2.CO.C_6H$ weiße Nadeln (aus W.), Smp. 162°. *Benzoësäure-p-ace methylester*, $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5COOCH_2.CO.C_6H_4NH.C$ filzige, bei 200 bis 201° schm. Nadeln. Aus p-Amidochl und essigsaurem K erhält man *Essigsäure-p-amidobenz* $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3COO.CH_2.CO.C_6H_4.NH_2$, weiße Nad Smp. 135°. Genannter Ester gibt beim vorsichtigen E 15%iger Na_2CO_3-Lsg. das *p-Acetamidobenzoylcarbinol* $= CH_3CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2OH$, weiße, bei 176 bis 177° sc *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, gelbe Nadeln, Smp. 223°. *p- carbinol*, $C_8H_9O_2N = NH_2.C_6H_4.CO.CH_2OH$, erhält man von Essigsäureamidobenzoylmethylester mit 20%iger Na_2C gelbe Nadeln (aus Bzl.), Smp. 165°. *Chlorhydrat*, $C_8H_9O_2$ Flocken. *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{15}ON_3$, gelbe, bei 199° Einw. von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid führt zu *p-M amidochloracetophenon*, $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3.C_6H_3.(COCH_2C$ weiße Nadeln, Smp. 180 bis 181°. Gibt beim Kochen mit KC

p-Dimethylindigo, $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3<{NH \atop CO}>C:C<{N \atop C}$

in seinem Verhalten dem gewöhnlichen Indigo ähnlich, in als Methylindigo bezeichnet. Durch Kochen mit HCl liefert o-acetylamidochloracetophenon das bei 136° schm. *p-Methyl acetophenon*, $C_9H_{10}ONCl = C_7H_6(NH_2).COCH_2Cl$. Aus Chlo und p-Acettoluid gewinnt man *p-Methyl-m-acetylamidochl* $C_{11}H_{12}O_2NCl$, gelbe, würfelförmige, bei 120° schm. Kristall 40%iger HCl führt zum *p-Methyl-m-amidochloracetopheno* Smp. 75°. *Chloracetyl-o-acettoluid*, $C_{11}H_{12}O_2NCl = COCH$ $NH.COCH_3$, feine, weiße Nadeln, Smp. 160°. Gibt mit K 270° noch nicht schm. *Dicarbonsäure* (?). Analog den oben Produkten wurden dargestellt: *Essigsäureacetylamidotol* $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3COOCH_2.CO.C_7H_6NH.COCH_3$, gelblichwe

[1]) Ber. 33, 2644—2654.

Smp. 90°. *Benzoësäureacetylamidotoluylmethylester*, $C_{18}H_{17}O_4N$, weiße, bei 130° schm. Nadeln. *Chloracetyl-o-amidotoluol*, $C_9H_{10}ONCl$, weiße, bei 75° schm. Blättchen. *Chlorhydrat*, $C_9H_{11}ONCl_2$. *Chloracetylnitroacettoluid*, $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = CH_2Cl.CO.C_6H_2(NO_2)(CH_3)NH.COCH_3$, erhält man beim Eintragen von Chloracetyltoluid in gekühlte rauchende HNO_3, Smp. 205°. *Chloracetyl-as-m-acetxylidin*, $C_{12}H_{14}O_2NCl$, lange, weiße, bei 150° schm. Nadeln. *Chloracetyl-as-m-xylidin*, $C_{10}H_{12}ONCl$, Smp. 126°. *Nitrochloracetylacetxylidin*, $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl = NO_2.C_8H_7(COCH_2Cl).NH.COCH_3$, Smp. 202°. *Essigsäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$, gelbliche, bei 109° schm. Blättchen. *Benzoësäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester*, $C_{17}H_{17}O_3N$, Smp. 118 bis 119°. *Chloracetyl-acet-ψ-cumidin*, $C_{13}H_{16}O_2NCl$, weiße, bei 189° schm. Nadeln (siehe nebenstehende Formel). *Chloracetyl-ψ-cumidin*, $C_{11}H_{14}ONCl$, perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 70°. *Nitrochloracetylacet-ψ-cumidin*, $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$, weiße, filzige Nadeln, Smp. 200°. Aus Brompropionylbromid und Acettoluid entstand *Brompropionyl-o-acettoluid*, $C_{12}H_{14}O_2NBr$, in zwei isomeren Formen, weiße, zu Büscheln gruppierte, bei 158° schm. Nadeln und kleine, weiße Nädelchen vom Smp. 138°. Durch Spalten mit HCl oder HBr konnten Amidoketone nicht gewonnen werden. *α-Brompropionylacetxylidin*, $C_{13}H_{16}O_2NBr$, weiße, bei 115 bis 116° schm. Blättchen. *α-Brompropionylacet-ψ-cumidin*, $C_{14}H_{18}O_2NBr$, Smp. 146°. *Tr.*

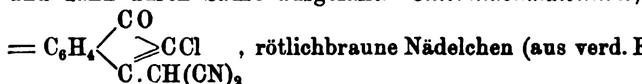


S. Schloßberg. Über das γ-Brom-α-indon und einige seiner Derivate [1]). — Nachdem Vf. gemeinsam mit C. Liebermann [2]) das von Meldola und Hughes beschriebene Monobromindon als Monobrom-α-naphtochinon erkannt hatte, ist es Vf. nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, das γ-Brom-α-indon, welches die oben genannten Autoren erhalten haben wollen, darzustellen, indem er Phenylpropiolsäurehydrobromid mit P_2O_5 im Anschützschen Vakuumdestillierkölbchen bei 19 mm erhitzte. Die Konstitution dieses Indons wurde auch noch dadurch bestätigt, daß das aus dem Bromindon bereitete Anilid beim Lösen in rauchender HCl Diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH_2$, lieferte. *γ-Brom-α-indon*, $C_9H_5BrO = C_6H_4 < {CO \atop CBr} > CH$, bildet kleine, goldgelbe Nädelchen, Smp. 64°, verharzt leicht. Gibt beim Bromieren das *Dibromindon*, $C_9H_4OBr_2 = C_6H_4 < {CO \atop CBr} > CBr$. Auflösen von Monobromindon in kalter, rauchender HNO_3 oder konz. H_2SO_4 führt zu *Dibromdiketohydrinden*, $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2CBr_2$, Smp. 175°. Beim Erhitzen von Monobromindon mit Anilin in alkoh. Lsg. bildet sich *γ-Anilidoindon*, $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 < {CO \atop C.NH.C_6H_5} > CH$, metallglänzende, bronzefarbige Blättchen, Smp. 204 bis 205° unter Zers. *γ-Benzylamidoindon*, $C_{16}H_{13}ON$, aus Benzylamin und Bromindon, kleine, goldbraune Prismen, Smp. 164°. *Benzylamidobromindon*, $C_{16}H_{12}ONBr$, aus Dibromindon und Benzylamin,

[1]) Ber. 33, 2425—2432. — [2]) Ber. 32, 546 u. 2096; vgl. JB. f. 1899, S. 1967.

orangefarbige Nadeln, Smp. 153°. Gibt beim Auflösen i HCl glatt das bei 130° schm. *Diketohydrinden*, $C_9H_6O_2$. mit $NH_2OH.HCl$ in alkoh. Lsg. liefert Monobromindon d *indonoxim*, C_9H_6ONBr, lanzettförmige, blaßgelbe, bei 98° *Phenylhydrazinoindonphenylhydrazon*, $C_{21}H_{18}N_4$, kleine, rot chen, Smp. 142° unter Zers. *Diindonessigsäure*, $C_{20}H_{12}$ $.CH(COOH)C_9H_5O$, erhält man bei Einw. von C_2H_5ONa au von Bromindon und Malonsäureester. Die aus dem Na-Sa essig frei gemachte Säure bildet kleine, hellgelbe, bei 192 chen, ihr *Na-Salz*, $(C_9H_5O)_2CH.COONa$, einen orangefar schlag. Die Diindonessigsäure ist identisch mit der vo Haselhoff[1]) einerseits und Wiedermann[2]) andererseits aus Dichlorindon und Natriummalonsäureester erhaltenen *indonacetophenon*, $C_{26}H_{16}O_3 = (C_9H_5O)_2CH.COC_6H_5$, e Monobromindon und Natriumbenzoylessigester. Kleine, gelbe Nädelchen, Smp. 246°. *Indoncyanessigsäureäthylest* $= C_9H_5O.CH(CN)COOC_2H_5$, aus Monobromindon, Cyan C_2H_5ONa dargestellt, kleine, hellbraune, bei 124° schm. N *indoncyanessigsäure*, $C_{21}H_{11}O_4N = (C_9H_5O)_2.C(CN).COOH$ zende, tiefgelbe Nädelchen, Smp. 285° unter Zers. *Na-Salz*, orangeroter Niederschlag. *Diindonmalonitril*, $C_{21}H_{10}O_2N_2$ $C(CN)_2$, kleine, rotbraune Nadeln, Smp. 310° unter Zers. *D aceton*, $C_{28}H_{18}O_4 = (C_9H_5O)_2.C(COCH_3).(COC_6H_5)$, kleine, schm. Nädelchen.

Th. Lanser und F. Wiedermann. Über weitere ma Verbindungen mit halogenierten Indonen[3]). — Die meis stehend beschriebenen Verbb. wurden aus Dichlor- bzw. und der malonesterartigen Verb. in Gegenwart von C_2H_5 und dann durch Säure ausgefällt. *Chlorindonmalonitril*,



$= C_6H_4\langle \begin{smallmatrix} CO \\ C.CH(CN)_2 \end{smallmatrix} \rangle CCl$, rötlichbraune Nädelchen (aus verd. 159° unter Schäumen. *Chlorindoncyanacetamid*, $C_{12}H_7O$ Nädelchen (aus A.), gelbe Nädelchen (aus Eisessig), Smp. *Bischlorindonmalonester*, $C_{32}H_{28}O_{10}Cl_2 = [C_9H_4OCl.C(COO$ steht, wenn man die alkoh. Lsg. des Chlorindonmalonesters mit AgOH kocht. Feine, weiße Nädelchen, Smp. 219 bis man Dibromindon mit einer alkoh. Lsg. von Natriumdicarb säureester im Rohr auf 140°, so resultiert *Bromindondicar säureäthylester*, $C_{24}H_{25}O_9Br = C_9H_4OBr.C(COOC_2H_5)_2.CH$: gelbe, in Alkali mit schön blauer Farbe l. Nädelchen, Sm von Roser und Haselhoff beschriebene chlorfreie, aus und Natriummalonester entstehende *Verb.* vom Smp. 193 b Vff. auch dargestellt, ermittelten jedoch für dieselbe die während genannte Forscher hierfür die Formel $C_{25}H_{14}O_5$ ang *hydrazon des Chlorindonmalonesters*, $C_{22}H_{21}O_4N_2Cl = C_9H_4C$ $CH(COOC_2H_5)_2$, derbe braune Nadeln, Smp. 144 bis 145°,

[1]) Ann. Chem. 247, 151; vgl. JB. f. 1888, S. 1589. — [2]) vgl. nachstehendes Referat. — [3]) Ber. 33, 2418—2424.

eosinrot sich färbend. *Bromindonresorcinäther*, $C_{15}H_9O_3Br = C_9H_4OBr .O.C_6H_4OH$, gelbe Nädelchen, Smp. 171°, in Alkali mit blauer Farbe l. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und essigsaurem Na den *Monoacetylbromindonresorcinäther*, $C_{17}H_{11}O_4Br$, gelbe Kriställchen, Smp. 105°. Chlorindonmalonester in alkoh. Lsg. mit Äthyl- oder Benzylamin behandelt, spaltet schon in der Kälte den Malonesterrest ab und der Aminrest tritt dafür ein. *Äthylamidochlorindon*, $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_4OCl .NHC_2H_5$, derbe rote Nadeln, die sich bei 188° zers. *Benzylamidochlorindon*, $C_{16}H_{12}ONCl$, rote säulenförmige Kristalle, die sich bei 182° zers. Als Vff. 2 Moll. Malonester in 1 Mol. Dibromindon durch verschärfte Rk. einführen wollten, erhielten sie anstatt des erwarteten Indondimalonesters ein Kondensationsprod. des Dibromindons, nämlich *Tribenzoylenbenzol*, $C_{27}H_{12}O_3$, gelbe Nädelchen. Dasselbe erwies sich identisch mit dem aus Truxen durch Oxydation dargestellten Prod. *Tr.*

Ch. Moureu und R. Delange. Über Acetylphenylacetylen und Benzoylphenylacetylen [1]). — Während die beiden Ketone mit Acetylenfunktion, das *Acetylphenylacetylen*, $C_6H_5.C{\equiv}C.CO.CH_3$, sowie das *Benzoylphenylacetylen*, $C_6H_5C{\equiv}C.CO.C_6H_5$, bei der Behandlung mit H_2SO_4 unter H_2O-Anlagerung in folgende Diketone, $C_6H_5CO.CH_2.COCH_3$ bzw. $C_6H_5 .CO.CH_2.COC_6H_5$, übergehen, wirkt wäss. KOH, das in der Kälte ohne Einw. ist, auf Acetylphenylacetylen in der Wärme spaltend und liefert neben CH_3COOK *Phenylacetylen*. Das Benzoylphenylacetylen wird von wäss. KOH in der Wärme langsamer angegriffen als das Acetylphenylacetylen, und diese Spaltung führt zu C_6H_5COOK und *Acetophenon*. Im letzteren Falle geht der Spaltung erst eine H_2O-Anlagerung voraus, indem erst Dibenzoylmethan, $(C_6H_5:CO)_2.CH_2$, entsteht, das weiter in die genannten Prodd. durch KOH zerfällt. *Tr.*

Oechsner de Coninck. Über die Allotropie des Benzophenons [2]). — Vom *Benzophenon* existieren bekanntlich zwei allotrope Modifikationen, doch wissen wir wenig über die Bedingungen der Umwandlung der beständigen in die unbeständige Modifikation. Vf. hat nun das Keton in der Wärme in einem Gemisch von 4 Tln. W. und 1 Tl. A. (95°) gelöst, indem er hierbei sehr vorsichtig erwärmte, häufig, um die Lsg. zu beschleunigen, schüttelte und dann sehr langsam abkühlen ließ. Durch eine solche Lsg. wurde mittels eines Wasseraspirators Luft im gleichmäßigen Strome durchgesaugt, von Zeit zu Zeit eine Flüssigkeitsprobe bei niederer Temperatur vorsichtig verdunstet und der Smp. der erhaltenen Kristalle bestimmt. Hierbei konnte ein allmähliches Sinken des Smp. bis zu 27°, dem Smp. der unbeständigen Modifikation, konstatiert werden. Der verwendete App. war an einem vor Sonnenstrahlen geschützten Orte aufgestellt. Als Vf. einige Benzophenonkristalle einige Wochen dem diffusen Licht aussetzte, war eine Umwandlung nicht bemerkbar. Eine genügend lange Zeit fortgesetzte langsame Oxydation bewirkt also die genannte Umwandlung. *Tr.*

E. Derrien. Löslichkeit des Benzophenons [3]). — In W. ist *Benzophenon* bei 15,6° unl. 1 g des Ketons löst sich in 7,4 ccm A. (97°) bei 17,6°. Analog finden sich für Mischungen von A. + W. die Löslichkeits-

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1259—1261. — [2]) Daselbst, S. 40—42. — [3]) Compt. rend. **130**, 721—723.

verhältnisse des Ketons angegeben. 1 g Keton löst sich fern
gewöhnlichem, rektifiziertem Methylalkohol bei 15,2°, in
bzw. 7 ccm (15°) reinem Methylalkohol, in 4 ccm Aceto
5,7 ccm gewöhnlichem, rektifiziertem Ä. bei 12,7°, in 5,
Essigäther bei 9,6°, in 14,8 ccm niedrig sd. Ligroin bei 14
CS_2 bei 16,1°, in 1,3 ccm Bzl. bei 17,2°, in 1,8 ccm Toluo
2,6 ccm Handelsxylol bei 17,6° in 1,7 ccm rektifiziertem N
15,8°, in 1,8 ccm gewöhnlichem Chlf. bei 16,5°, in 3 ccm
17,3°, in 8 ccm H_2SO_4 (66°) bei 12,8°, in 442 ccm konz.
in 5,2 ccm (14,6°) bzw. 3,7 ccm (17°) Eisessig. In konz.
16,1°, in HBr (1,49) bei 15,6° und in wäss. NH_3 bei 1
gewöhnlicher Temperatur löst es sich sehr wenig in Selens
in konz. Ameisensäure, leicht in CH_2Cl_2 und $C_2H_4Cl_2$,
Terpentinöl und sehr in S_2Cl_2.

Oechsner de Coninck und Derrien. Über ein
des Benzophenons [1]). — Vff. haben das *Benzophenon* in Lsgg
säure, Essigsäure, Schwefelsäure, sowie A. belichtet, um e
Umwandlung in die allotrope Form zu erreichen. Bei
95%igem A., von denen eine dem direkten, die andere
Lichte ausgesetzt und die dritte vor dem Lichte geschütz
nur im ersten Falle eine Einw. beobachtet werden. Die
zweiten Tage ab eine hellgelbe Farbe, die nach dem Unt
Belichtung verschwand. Diese Farbe nimmt im Laufe de
schwindet aber mit der Sonne und erreicht ihr Maximu
oder vierten Tage, dann setzen sich weiße, glänzende, stark
Kristalle einer bei 182° schm. *Verb.*, $C_{17}H_{16}O = C_6H_5C($
$.C_6H_5)$, ab, indem gleichzeitig starker Aldehydgeruch au
haltenen Kristalle sind unl. in kaltem W., A., wenig l. in
A., ll. in sd. Ä. Vff. nehmen an, daß bei der Entstehung
der ersten Phase Aldehyd mit Benzophenon die Verb. C_6H
$.C_6H_5$ gibt und diese dann mit C_2H_5OH die obige Verb.
loge Versuche, bei denen Benzophenon in reiner Methyl
lichtet wurde, führten zu schönen, bei 180° schm. Kristaller
lieferte beim Belichten in alkoh. Lsg. ein durch W. fällba
schm. Prod.

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons [2]).
man o-Kresol in Ggw. von NaOH mit Benzoylchlorid, so
zum *Benzoyl-o-kresol*, das eine Fl. darstellt und beim
Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ auf 130° das *Benzoylbenzo-o-k*
$= C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)O.C_7H_5O$, liefert. Dasselbe bilde
glänzende Kristalle vom Smp. 99,5° und gibt bei der
alkoh. NaOH das *Benzo-o-kresol*, $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.$
weiße, seideglänzende Kristalle, Smp. 172 bis 172,5°, l. i
mit $FeCl_3$ keine Färbung. *Acetylbenzo-o-kresol*, $C_{16}H_{14}O$
$.C_6H_3(CH_3)O.C_2H_3O$, wird aus Benzo-o-kresol und Essig
in Ggw. von CH_3COONa gewonnen. Dicke, leicht gefärb
benzo-o-kresol, $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)OCH_3$, ents
von CH_3J auf die methylalkoh. Lsg. von Benzo-o-kreso

[1]) Compt. rend. 130, 1768—1770. — [2]) Gazz. chim. ital. 3

KOH. Weiße, glänzende, bei 80,5° schm. Kristalle. Diese Verb. ist schon auf anderem Wege von W. Koenigs und R. Carl [1]) dargestellt worden. *Tr.*

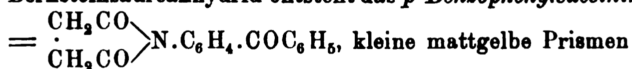
Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons [2]). — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung [3]) beschreibt Vf. folgende Verbb. *Benzoylbenzo-m-kresol*, $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3).OC_7H_5O$, entsteht aus Benzo-m-kresol bei Einw. von Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ bei 130°. Weiße Kristalle, Smp. 104 bis 105°. Das in weißen Kristallen kristallisierende, bei 56° schm. *Benzoyl-m-kresol* erhält man bei Einw. von Benzoylchlorid und NaOH auf m-Kresol. Das oben genannte Benzoylderivat des Benzo-m-kresols ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln l., unl. in NaOH, durch alkoh. KOH wird es verseift zu *Benzo-m-kresol*, $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3)OH$. Dasselbe bildet farblose kleine Kristalle vom Smp. 128°, ist in NaOH mit gelber Färbung l. und gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Benzoylierung nach Baumann führt zu der obigen, bei 104 bis 105° schm. Verb. *Acetylbenzo-m-kresol*, $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)O.C_2H_3O$, erhält man aus Benzo-m-kresol bei Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von CH_3COONa als nahezu farblose Fl. *Methylbenzo-m-kresol*, $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)O.CH_3$, bildet sich, wenn man CH_3J auf Benzo-m-kresol in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von KOH einwirken läßt. Dicke, farblose Fl., l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unl. in NaOH. *Tr.*

Carl Krannich. Benzophenon-o-sulfosäure und einige ihrer Homologen [4]). — Vf. beschreibt zunächst die Darst. der *o-Sulfobenzoësäure* aus ihrem Imid, dem Saccharin. Hierzu ist nur 3- bis 4 stündiges Kochen des Saccharins mit W. und HCl nötig. Es resultiert hierbei das *o-sulfobenzoësaure* NH_4 in schönen, rhombischen, farblosen Tafeln. Das NH_4-Salz kocht man mit $Ba(OH)_2$ bis zum Aufhören der NH_3-Entw., entfernt den Ba-Überschuß durch Einleiten von CO_2 und setzt schließlich durch titrierte H_2SO_4 die Sulfonsäure in Freiheit. Dieselbe entspricht der Zus. $C_7H_6O_5S + 3H_2O$ und bildet aus konz. Lsg. lange, bei 69° im Kristallwasser schm. Nadeln. Die H_2O-freie Säure schm. bei 134°, ihr *Anhydrid*, $C_6H_4 < {CO \atop SO_2} > O$ erhält man mittels CH_3COCl. Bei Einw. des genannten Anhydrids auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ erhält man, wenn Al aus der Lsg. durch NH_3 beseitigt wird, das *NH_4-Salz der Benzophenonsulfosäure*, $C_{13}H_{13}O_4NS + H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4SO_3NH_4 + H_2O$, farblose, monosymmetrische Kristalle, die bei 110° ihr W. verlieren und dann bei 202° schm. *Kaliumsalz*, $C_{13}H_9O_4SK + H_2O$, farblose Tafeln, Smp. 211°, *Natriumsalz*, $C_{13}H_9O_4SNa + 4H_2O$, wasserhelle Tafeln, Smp. 60°, wasserfrei Smp. 236°. *Baryumsalz*, $C_{26}H_{18}O_8S_2Ba + H_2O$, farblose, dicke Kristalle, schm. H_2O-frei bei 197 bis 198°. Analog der Benzophenonsulfosäure erhält man aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid, Toluol und $AlCl_3$ in Ggw. von CS_2 die *p-Methylbenzoylbenzol-o-sulfosäure*, $C_{14}H_{12}O_4S$, schwach gelbliches, hygroskopisches Prod. (aus Chlf.). Schmelzen der Säure mit KOH führt zur bei 179° schm. p-Toluylsäure. *NH_4-Salz*, $C_{14}H_{15}O_4NS + H_2O = C_7H_7.CO.C_6H_4SO_3NH_4 + H_2O$, farblose, bei 104° schm.

[1]) Ber. 24, 3897; vgl. JB. f. 1891, S. 1423. — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 224—229. — [3]) Daselbst 28, II, 283; vgl. JB. f. 1898, S. 1969. — [4]) Ber. 33, 3485—3494.

Tafeln. *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{11}O_4SK + H_2O$, dicke Prisme
Natriumsalz, $C_{14}H_{11}O_4SNa + 4H_2O$, farblose Tafeln, die
247° schm. *Baryumsalz*, $C_{28}H_{22}O_8S_2Ba + H_2O$, weißes, b
Pulver. *1,3-Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure*, $C_{15}H_{1}$
mit m-Xylol bereitet. Feine weiße, bei 80° schm. Nade
NH_4-Salz, $C_{15}H_{17}O_4SN + {}^1/_2H_2O$, farblose, bei 235 b
Nadeln. *Kaliumsalz*, $C_{15}H_{13}O_4SK$, farblose Täfelchen, Sm
Bräunung. *Natriumsalz*, $C_{15}H_{13}O_4SNa$, weißes, amorphes Pu
salz, $C_{30}H_{26}O_8S_2Ba + 2H_2O$, kristallinisches, bei 207° unt
Pulver. *1,2,4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure*, $C_{16}H$
$. C_6H_2 . CO . C_6H_4 . SO_3H$, aus Pseudocumol (Sdp. 168°) b
weiße Nädelchen, die unter vorherigem Sintern bei 160° sch
$C_{16}H_{19}O_4SN$, feine farblose, bei 255 bis 256° schm. Nadeln
$C_{16}H_{15}O_4SK$, feine weiße, unter Zers. bei 286° schm. Nad
salz, $C_{16}H_{15}O_4SNa + 1{}^1/_2H_2O$, farblose Prismen, Smp. 2
salz, $C_{32}H_{30}O_8S_2Ba$, lange, farblose, bei 267° unter Br
Nadeln. Aus Mesitylen (Sdp. 162°) wurde *s-Trimethylbe*
sulfosäure, $C_{16}H_{16}O_4S + 4H_2O$ (farblose Täfelchen, Smp.
Smp. 184°), dargestellt. *NH_4-Salz*, $C_{16}H_{19}O_4SN$, perlmu
Blättchen, Smp. 272°. *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{15}O_4SK$, farblose Ta
salz, $C_{16}H_{15}O_4SNa + H_2O$, feine farblose, bei 171° schm. Nad
salz, $C_{32}H_{30}O_8S_2Ba + 4H_2O$, zu Büscheln vereinigte N
252° schm.

Paul Dinglinger. Über einige Derivate des p
phenons[1]). — Das *p-Amidobenzophenon* wurde durch Erhit
anil mit Benzoylchlorid und wenig $ZnCl_2$ auf 180° und
hierbei gebildeten p-Benzoylphtalanils mit alkoh. KO
alkoh. Lsg. gibt das Amidobenzophenon mit Phenylhydrazi
phenylhydrazon, $C_{19}H_{17}N_3 = NH_2 . C_6H_4 . C(N . NHC_6H_5)C$
169° schm. Nadeln. Beim Zusammenschmelzen von Be
Bernsteinsäureanhydrid entsteht das *p-Benzophenylsuccinim*



175°. Als p-Benzoanilin mit Oxalester im Rohr auf 200°
resultierte *p-Benzophenyloxaminsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}O_4$
$. CONH . C_6H_4COC_6H_5$, weiße, bei 112° schm. Blättchen.
von Benzoanilin und Chlorkohlensäuremethylester in alkoh
p-Benzophenylmethylurethan, $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5CO . C_6H_4$
neben dem Chlorhydrat des Benzoanilins. Weiße, glänze
Smp. 155°. Destilliert man das genannte Urethan rasch aus
so bildet sich neben Methylalkohol das *p-Benzophenylisocya*
$= C_6H_5CO . C_6H_4N : CO$, gelbes körniges Pulver, Smp. 201°
anilin mit Benzophenylisocyanat in Benzollsg. am Rückfluß
so bildet sich *Dibenzophenylharnstoff*, $C_{27}H_{20}O_3N_2 = CO(NH$.
kleine gelbe, bei 189° schm. Nadeln. Dieser Harnstoff kan
durch Einleiten von $COCl_2$ in die sd. Lsg. des Benzoanil
halten werden. Wird der aus CS_2 und Benzoanilin bereit

---

[1]) Ann. Chem. **311**, 147—153.

phenylsulfoharnstoff mit einer H_3PO_4-Lsg. (D. 1,7) rasch in kleiner Menge destilliert, so bildet sich *p-Benzophenylsenföl*, $C_{14}H_9ONS = C_6H_5CO.C_6H_4N:CS$, neben Benzanilin. Kristalle (aus Bzl.), Smp. 122°. Kocht man Benzophenylsenföl mit alkoh. NH_3, so entsteht *p-Benzophenylsulfoharnstoff*, $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5COC_6H_4NHCSNH_2$, weiße, glänzende Blättchen vom Smp. 198°. Wird Benzoanilin in absolutem A. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure erhitzt, so entsteht das *p-Benzoanilid der p-Benzoanilidocinnamenylameisensäure*, $C_{36}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5CH:CH.C(CONHC_6H_4.COC_6H_5):NC_6H_4COC_6H_5$, weiße, bei 180° schm. Nadeln. Durch Schmelzen von p-Amidobenzophenon mit $ZnCl_2$ bildet sich neben anderen Prodd. *Benzanilid*. *Tr.*

A. Stock. Über die Konstitution des Auramins[1]). — Nach Graebe[2]) sollen, entgegen der Annahme des Vfs., Auraminfarbstoffe die Salze der Imine diamidierter Benzophenone sein, und er bezweifelt die Existenz zweifach substituierter Auramine, die durch eine Aminformel sich nicht erklären lassen. Es ist nunmehr dem Vf. gelungen, das Rhodanat des Methylphenyl- und Diphenylauramins kristallisiert zu erhalten, während das früher vom Vf. beschriebene $ZnCl_2$-Salz nicht analysenrein erhalten werden konnte. *Methylphenylauraminrhodanat*, $C_{25}H_{28}SN_4$, wird aus dem Chlorhydrat und $CNSNH_4$ erhalten. Granatrote Kristalle (aus A. und Ä.). Alkalispaltung führte neben dem Keton zu Methylanilin. Durch Wechselwirkung von CNK und Methylphenylauraminsalz entsteht *Methylphenylhydrocyanauramin*, $C_{25}H_{28}N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.C(CN)N(CH_3).C_6H_5$, gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 99°. Geht schon beim Erwärmen mit A. in das tautomere Cyanid des Methylphenylauramins über. Eine alkoh. Lsg. des Methylphenylhydrocyanauramins liefert beim Erhitzen mit S das Rhodanat des Farbstoffs. *Tr.*

Johann Walter. Zur Geschichte der Fabrikation des Auramins aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan[3]). — Vf. teilt mit, daß das sog. Feersche *Auramin*-Verfahren, welches darin besteht, daß man *Tetramethyldiaminodiphenylmethan* mit S und NH_4Cl unter Zumischung von NaCl in einem NH_3-Strome erhitzt, nicht von Feer, sondern von Vf. und Sandmeyer stammt. Letzterer hat bei dem genannten Patente das Erhitzen im NH_3-Strome eingeführt, wodurch der für die Rk. schädliche H_2S entfernt wird. Herr Feer habe nur auf Veranlassung der Firma Geigy u. Co. das Patent auf seinen Namen übernommen, um Einspruchsabsichten anderer Firmen leichter durchbringen zu können. Vf. weist ferner darauf hin, daß er seine Versuchsresultate, unter denen sich auch die Umwandlung des *Diamidodiphenylmethans* in *Fuchsin* befindet, in einem versiegelten Schreiben 1887 der Soc. de Mulhouse eingereicht habe. *Tr.*

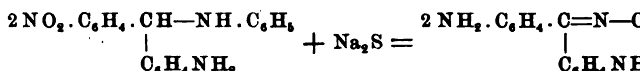
Zur Prioritätsfrage des sogenannten Feerschen Auraminverfahrens[4]). — Zu obiger Mitteilung bemerkt die Firma Geigy u. Co., daß Herr Dr. Sandmeyer ganz unabhängig von J. Walter das Auraminverfahren ausgearbeitet und nicht J. Walter die Grundidee hierzu gegeben habe. *Tr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Auraminen. [D. R.-P. Nr. 108346][5]). —

---

[1]) Ber. **33**, 318—320. — [2]) Ber. **32**, 1678; vgl. JB. f. 1899, S. 1928. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 1031—1032. — [4]) Daselbst, S. 1051. — [5]) Patentbl. **21**, 360.

Durch Erhitzen der nach dem Verfahren des Patentes
erhaltenen, in der CH_2-Gruppe substituierten Amidobenzy
mit Schwefelalkalien erhält man *Auramine*, so z. B. aus
aldehyd und Anilin:



Das so erhaltene Auramin ist ein rotgelbes, zähes Öl, ll. i
mit intensiv rötlichgelber Farbe, welche durch einen Ü
Säure namentlich in der Wärme rasch verschwindet. Wird
Lsg. alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert,
in Ä. und A. schwer l. Rückstand vom Smp. 236°, wel
bekannten *p-Diamidobenzophenon* identisch ist. Die nac
fahren erhaltenen Auramine besitzen als Farbstoffe kein
dienen als Zwischenprodd. zur Darst. von Diamidoben
Homologen, da sie, wie alle Auramine, mit Säuren die b
tung in Keton und Amine erfahren.

St. Opolski. Zur Kenntnis der negativen Natur org
kale[2]). — Im *Dibenzylketon* kann 1 H durch Alkyle e
es reagiert dabei nur 1 H der einen CH_2-Gruppe. *Methy*
$C_6H_5CH(CH_3)CO.CH_2C_6H_5$, entsteht aus obigem Keton
CH_3J und C_2H_5ONa. Ölige, angenehm riechende Fl.,
D.[18] 1,0357, n_D^{18} 1,5548. *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$, wasserhell
schm. Kristalle (aus A.), in heißem W. wl., ll. in A. un
benzylketon, $C_{17}H_{18}O$, angenehm riechendes, farbloses Öl
D.[18] 1,0155, n_D^{18} 1,5448. Das Öl wird beim längeren St
bildet dann bei 48° schm. Nadeln. *Oxim*, $C_{17}H_{19}ON$, w
102,5° schm. Kristalle.

Francis E. Francis. Isomere Dibenzylketonbenzalan
oxybenzoinbenzalaniline[3]). — Im Anschluß an eine früher
über diesen Gegenstand beschreibt Vf. folgende Verbb. *α-*
benzalanilin. Der früher angegebene Smp. 164 bis 165° e
weiterem Umkristallisieren auf 168°. Beim Erhitzen im
zers. es sich in Benzaldehyd, Anilin und Dibenzylketon.
$C_{28}H_{25}ON.HCl$; in Toluollsg. mit HCl bereitet, bildet das S
kristallinisches, bei 155,5° schm. Pulver, das mit W. sich
die α-Base gibt, während bei der Dissoziation mit A. ein
α- und γ-Base entsteht. *β-Dibenzylketonbenzalanilin* bilde
α-Base bei Einw. von Piperidin oder Phenylhydrazin, Smp.
hydrat, Smp. 162°. *γ-Dibenzylketonbenzalanalin*, Smp.
kann aus der α-, sowie β-Form durch eine Spur C_2H_5O
werden. In die β-Form kann es schwierig durch Piperid
durch Phenylhydrazin verwandelt werden. *Chlorhydrat*
α-Desoxybenzoinbenzalanilin liefert ein in kleinen farblose
stallisierendes, bei 140° schm. *Chlorhydrat*, $4\,C_{27}H_{23}ON$.

---

[1]) Patentbl. 21, 5. — [2]) Bull. de l'Acad. des Sciences de
Ref. Chem. Centr. 71, II, 476. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 1191—
selbst 75, 865; vgl. JB. f. 1899, S. 1930.

Chlf.-Lsg. mit HCl gesättigt, auf Zusatz von P.Ä. farblose Rhomboëder vom Smp. 124° liefert, die sich rasch an der Luft dissoziieren. *β-Desoxybenzoinbenzalanilin* (Smp. 164 bis 165°) geht durch Erhitzen in die *α*-Form über. *Chlorhydrat*, 4 $C_{27}H_{23}ON.3HCl$, Smp. 122,5°, wird durch W. dissoziiert. *γ-Desoxybenzoinbenzalanilin* (Smp. 173 bis 174°), sein *Chlorhydrat* scheint mit dem der *β*-Form identisch zu sein. *Tr.*

Maurice Delacre. Untersuchungen über die schrittweise Synthese der Benzolkette [1]). — Vf. erinnert zunächst in seiner Arbeit an die Schwierigkeit, mit der sich die Synthesen, welche einen Übergang von der Fett- zur Benzolreihe darstellen, erklären lassen, und führt als Beispiel den Übergang von Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, zu Mesitylen, C_9H_{14}, durch Einw. von H_2SO_4 an. Bei seinen Kondensationsversuchen hat Vf. nun gefunden, daß vom Acetophenon zum Triphenylbenzol das *Dypnon* das Zwischenglied ist, welches zunächst entsteht, dann bei fortgesetzter Rk. verschwindet, während Triphenylbenzol auftritt. Neben dem Dypnon tritt *Dypnopinakon* in drei Isomeren auf. Entsprechende Pinakoline sind zehn bekannt, und diese Zahl wird sich wahrscheinlich noch vermehren. Sie sind meist gut kristallisiert und gestatten zuweilen die Bildung des Benzolringes quantitativ. Die Verwandtschaft zwischen Dypnon, $C_{16}H_{14}O$, und Dypnopinakon, $C_{32}H_{28}O_2$, wird durch Polymerisation erklärt. Bezüglich der Bildung von *Dypnopinakolen*, $C_{32}H_{26}$, ist die alte Annahme, daß Zinkäthyl die Umwandlung des Dypnons in den entsprechenden A. bedinge, fallen zu lassen. Zinkäthyl wirkt nur polymerisierend, nicht reduzierend, und dann bildet sich erst der Kohlenwasserstoff aus dem Polymerisationsprod. Eine Entpolymerisierung des Dypnopinakons zu Dypnon erreicht man, wenn ersteres bei 20 mm Druck destilliert wird. Vf. teilt ferner die Versuchsergebnisse von L. Gesché mit, wonach Dypnon durch konz. alkoh. KOH zu Dypnopinakon polymerisiert wird. Das Dypnopinakon geht aber weiter vollständig in *α-Isodypnopinakolin*, $C_{23}H_{26}O$, über. Erhitzt man 2 Tle. Dypnon und 1 Tl. CNK 8 Tage auf 160°, so geht Dypnon gleichfalls in Isodypnopinakolin über. Bei der Synthese des *Triphenylbenzols* polymerisiert sich erst Dypnon, das entstandene Dypnopinakon, $C_{32}H_{28}O_2$, wandelt sich um in Dypnopinakolin, $C_{32}H_{26}O$, und hieraus bildet sich dann auf verschiedene Weise das Triphenylbenzol. Nach Ameye soll bei Einw. von Hitze auf Dypnon neben anderen Prodd. auch ein Gemisch von Äthylbenzol und Allylbenzol entstehen. Vf. hat nun die flüchtigen Prodd., welche durch Erhitzen von Dypnon sich bilden, nach Beseitigung sauerstoffhaltiger Verbb. mittels Phenylhydrazin im Rohr 8 Tage auf 225 bis 230° erhitzt und erhielt neben einer Fraktion (130 bis 142°) eine über 320° sd. Fraktion, in der ein polymeres Allylbenzol vorzuliegen scheint. Ähnlich verhält sich das Dypnopinakolen, $C_{32}H_{26}$, bei Einw. von Wärme. Neben Triphenylbenzol entstehen dieselben Prodd. wie beim Dypnon. Alle Prodd., die man bisher bei der Einw. von Wärme auf Dypnon erhalten hat, lassen sich erklären, wenn man die Polymerisation des Dypnons annimmt. Acetophenon kann aus verschiedenen Quellen stammen, es kann von einer Spaltung des Dypnopinakolins in Acetophenon und

[1]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 68—87.

Triphenylbenzol herrühren. $C_{32}H_{26}O = C_{24}H_{18} + C_8H_8O$
stammt von einer Spaltung des Dypnopinakolalkohols, C_{32}
$+ C_7H_6O + CH_4$. Äthylbenzol und Allylbenzol entsteh
pinakolen. Reduktionsprodd. wie Dypnopinakolalkohol u
kolen finden ihre Erklärung in dem Auftreten von Benzo
phenylfurfuran, $C_{16}H_{12}O$, die eine Autoxydation des Dyp
anzeigen.

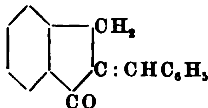
Maurice Delacre. Beitrag zur Benzolsynthese dur
von Zinkäthyl auf Acetophenon [1]). — Konz. man die alkoh
von der Darst. des *Homodypnopinakons*, so isoliert m
γ-Dypnopinakolin (leichte Nadeln) einen zweiten, in glas
Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Smp. sich nach
Umkristallisieren aus Essigsäure auf 205° erhöht. Es
Verb. ein neues *Homodypnopinakon* (γ), $C_{32}H_{28}O_2$, vor.
entsteht eine nicht näher untersuchte Verb. vom Smp. 1
Tabelle hat Vf. schließlich alle die Prodd. zusammengeste
Acetophenon bis zum Triphenylbenzol bei Umwandlun
erhalten hat, z. B. Dypnon, Dypnopinakone, Dypnopinak
Dypnopinakolalkohole (α, γ), Dypnopinakolene (α, γ), Isody
Homodypnopinakoline usw.

Louis Gesché. Über die Einwirkung von Ätzkali
— Dem *Dypnon* gegenüber verhält sich KOH in den ers
Rk. analog dem Zinkäthyl. Es bildet sich zunächst
$C_{32}H_{28}O_2$, dann wirkt KOH wasserentziehend, bewirkt di
α-Isodypnopinakolin, welches schließlich in Benzoësäure un
wasserstoff, $C_{25}H_{22}$, zerlegt wird. Als Vf. auf Dypnon 1
KOH 30 Stdn. bei Wasserbadwärme einwirken ließ, erh
phenon. Verd. Alkali wirkt hierbei hydrolysierend, und
Wirkung um so größer, je verdünnter die Lsg. von KO
man Dypnon mit alkoh. KOH im Rohr auf 180°, so ent
säure und ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{25}H_{22}$ (weiße Blättchen,
Spaltungsprodd. Neben diesen beiden Prodd. bildet sic
nannten Prozeß eine gewisse Menge *Triphenylbenzol*, $C_{24}H$
Letzteres Prod. tritt jedoch nicht auf, wenn man nicht im
nur im Ölbade auf 180° erhitzt. Das *α-Isodypnopinak*
bildet sich, wenn man auf Dypnon kristallisiertes alkoh.
bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Dasselbe
vom Smp. 131,5 bis 132° und wird durch Einw. von K
säure und $C_{25}H_{22}$ zerlegt. Neben α-Isodypnopinakolin en
phenylbenzol, sowie auch kein Prod., das dem Phoron e
aber neben einer geringen Menge Benzoësäure als sekund
Homodypnopinakon. Das *Dypnopinakon* (Nadeln, Smp. 16
wenn man analog der Darst. von Isodypnopinakolin die
nach 3 Stdn. aber den Prozeß unterbricht. Löst man Dy
sd. Eisessig, so gelangt man zum bei 133,5° schm. *α-D*
$C_{32}H_{26}O$. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam geht der
stoff über in den bei 144° schm. *Kohlenwasserstoff*, $C_{20}H$

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 64—68. — [2]) Daselbst, S. 2

Bastian Schmid. Über die Kondensation der α-Benzylzimtsäure (Benzylidenhydrozimtsäure) zu α-Benzylidenhydrindon [1]. — Die nach Oglialoro bereitete *α-Benzylzimtsäure* (Smp. 158 bis 159°) gibt beim Eintragen in die etwa 15fache Menge konz. H_2SO_4 beim Stehen der Rk.-Fl. und nachherigem Eingießen derselben in W. das *α-Benzylidenhydrindon*, $C_{16}H_{12}O$ (s. nebenstehende Formel). Gelbliche tafelförmige, bisweilen prismatische Kristalle (aus Methylalkohol), Smp. 113 bis 114°. *Oxim*, $C_{16}H_{13}ON$, wird aus alkalischer Lsg. durch CO_2 gefällt, halbkugelige, grüngelbe Warzen (aus Methylalkohol), Smp. 184 bis 187° unter Zers. Neben obigem Oxim entsteht noch in geringer Menge ein zweites, bei 155° schm. Prod., vielleicht ein stereomeres Oxim. Ein *Phenylhydrazon* (Smp. 125° des Rohprod.) scheint sich zu bilden, wenn man das Keton mit Phenylhydrazin auf 150° erhitzt. Bei der *α-Benzylhydrozimtsäure* (Smp. 87°) hat Vf. eine analoge Ketonbildung mittels H_2SO_4 versucht, vorläufig jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Zum Schluß beschreibt Vf. die Darst. des nach Kipping bereiteten Benzylidenhydrindons durch Kondensation von α-Hydrindon mit Benzaldehyd, welches mit dem vom Vf. aus Benzylzimtsäure erhaltenen Kondensationsprod. sich identisch erwies. *Tr.*



Ed. Lippmann und Paul Keppich. Über die Ketone des Anthracens [2]. — Die Methode zur Darst. des Anthraphenons ist gegen früher verbessert worden. Vff. erwärmen 96 g blaustichiges Anthracen, 82 g C_6H_5COCl, 72 g $AlCl_3$ und 8 g wasserhaltiges $AlCl_3$ mit 1000 g CS_2 76 Stdn. Nach vollendeter Rk. wird der feste Anteil des Rk.-Prod. im Extraktionsapp. mit Weingeist ausgezogen und der hierbei resultierende Kristallbrei durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigäther gereinigt. Das reine *Anthraphenon*, $C_{14}H_9COC_6H_5$, bildet bei 148° schm. Nadeln. Es gelang nicht, hieraus ein Phenylhydrazon bzw. ein Oxim zu gewinnen. In Eisessig mit CrO_3 oxydiert, liefert das Anthraphenon Anthrachinon und Benzoësäure, was für den Eintritt des C_6H_5CO-Radikals in die Mesostellung spricht. Die früher [3] gemachte Angabe, daß durch Na in amylalkoh. Lsg. das Keton zu einem Pinakon oder Carbinol red. würde, hat sich als irrig erwiesen, hingegen gelingt die Reduktion in Eisessig mit Zn-Staub beim Kochen und führt zum Benzoyldihydroanthracen oder *Dihydroanthraphenon*, $C_{14}H_{11}CO.C_6H_5$, weiße, glänzende, bei 101° schm. Nadeln, die ammoniakalische Ag-Lsg. red. und bei der Oxydation in Eisessig mit CrO_3 Anthrachinon geben. Die Einw. von HNO_3 (1,5) auf die Lsg. des Anthraphenons in Eisessig gibt *Nitroanthraphenon*, $C_{21}H_{13}(NO_2)O$. Goldgelbe, glänzende Nädelchen, Smp. 174°. Die Nitrogruppe vertritt entweder den H der Mesogruppe, oder der Benzoylrest ist nitriert. Bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure gelangt man zu Dihydroanthraphenon und NH_3. Neben Anthraphenon entsteht bei der oben besprochenen Rk. noch *Tribenzoylanthracen*, $C_{14}H_7(COC_6H_5)_3$, gelbe, über 300° schm. Kristalle (aus Nitrobenzol). Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig lange, gelbliche, verfilzte Nadeln vom Smp. 255 bis 256°. Reduktion mit Zn und Eisessig liefert das *Tetrahydrotribenzoyl-*

[1] J. pr. Chem. [2] 62, 545—553. — [2] Ber. 33, 3086—3092. — [3] Ber. 32, 2249; vgl. JB. f. 1899, S. 1947.

anthracen, $C_{14}H_{11}(COC_6H_5)_3$. Gelbe Säulen, Smp. 187 bis 1 durch konz. H_2SO_4 tief grün gefärbt, red. ammoniakalische

G. Perrier. Über die Anthraphenone[1]). — Von Lip Fleissner[2]) wird ein Anthraphenon beschrieben, welches au durch Einw. von C_6H_5COCl erhalten wird. Dieselbe Verb. stalle, Smp. 143°) hat Vf.[3]) unter dem Namen *Phenylan* gleichzeitig mit einer isomeren Verb. (weiße, seideglänzen schm. Nadeln) beschrieben. Beide Verbb. erhält man bei Methode und trennt sie durch die verschiedene Löslichkeit Verbb. in CS_2. Vf. hat neuerdings noch ein drittes Isom das weiße, bei 203° schm. Schuppen bildet und über dessen berichtet werden soll.

Diketone.

Georges Leser. Über die cyklischen β-Diketone[4]). — solcher Diketone verwendet Vf. die Claisensche Rk. V schreibt Vf. diese Rk. nur am Methylcyklohexanon, das nac Vorschrift leicht zu beschaffen ist, doch soll diese Rk. au andere Cyklanone ausgedehnt werden. *Acetylmethylcyklohexan* $= CH_3.C_6H_8O.(COCH_3)$, erhält man, wenn eine Mischung cyklohexanon und A.-freiem Essigäther mit fein geschnitte handelt wird, wobei man zu heftige Rk. durch gutes Küh Alsdann fügt man Eisw. zu, trennt die obere Schicht vo und Polymerisationsprodd. ab, fügt eine lauwarme Lsg. von hinzu, sammelt die kristallinische Fällung und kristallisie sd. A. um. Die hierbei erhaltenen stahlgrauen Kristalle werde in Ggw. von Ä. mit verd. H_2SO_4 zersetzt. Nach dem Ab Lsgs.-Mittels erhält man das Diketon als farblose Fl., $D.^{12}$ 1,030. Es löst sich in kaltem Alkali, wird durch $FeCl_3$ und liefert mit $NaHSO_3$ eine sehr gut kristallisierende Ve $C_9H_{16}O_2N_2$, Smp. 171 bis 172°. Bei der Einw. von wäss. KOH liefert das Diketon neben dem Methylcyklohexanon *säure*, $C_9H_{16}O_3$, farblose, ölige Fl., $Sdp._8$ 172 bis 174°, dere *azon*, $C_{10}H_{19}O_3N_3$, bei 141 bis 142° schm. Die Oxydation de Ketonsäure mit BrOH führte zu der von Einhorn und schriebenen *β-Methylpimelinsäure*. Das aus der Ketonsäure in der Kälte gewonnene Rk.-Prod. konnte bisher nicht k erhalten werden, der Ester, $C_{12}H_{22}O_4$, sd. bei 20 mm bei 1 Ob das Methyl-1-cyklohexanon-3 die Acetylgruppe in 2 ode ließ sich vorläufig noch nicht entscheiden.

C. Liebermann und L. Flatow. Über die Einwirku auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester[5]). — Gibt ma

[1]) Ber. 33, 816. — [2]) Ber. 32, 2249; vgl. JB. f. 1899, S. 1947 inaug. de la Fac. d. Sc. d. Paris 1896. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 2 — [5]) Ber. 33, 2433—2439.

Jodjodkaliumlsg. (etwas mehr als 3 At.) zu der Lsg. von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in sd. W., so gelangt man zum *Dijoddiketohydrinden*, $C_9H_4O_2J_2 = C_6H_4(CO)_2CJ_2$, kleine, flächenreiche gelbe Prismen (aus Eisessig), Smp. 199° unter Zers. Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien CHJ_3 ab. Läßt man fein pulverisiertes Jod (6 At.) auf die Na-Verb. des Esters einwirken, so reagiert das zunächst gebildete Joddiketohydrinden mit unverändertem Ausgangsmaterial, und man gewinnt 2, durch Chlf. zu trennende Verbb. Die eine davon ist schwer l. in den üblichen Lsgs.-Mitteln, wird aus Nitrobzl. in kleinen, vierseitigen weißen Prismen erhalten (Smp. 266° unter Zers.) und ist als *Trisdiketohydrinden*, $C_{27}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C[CH(CO)_2.C_6H_4]_2$, zu betrachten. Diese Verb. löst sich in wäss. Alkalien und NH_3 und ist aus solchen Lsgg. durch Säure wieder fällbar. Beim Kochen mit KOH entsteht prachtvoll goldglänzendes, rotes *Trisdiketohydrindenkalium*, $C_{27}H_{12}O_6K_2$, ll. in W. *Baryumsalz*, $C_{27}H_{12}O_6Ba$, orangerote Fällung. Aus dem erwähnten K-Salz erhält man mit Mineralsäure eine schöne rote, goldglänzende, in W. l. *Säure*, deren Zus. erst noch eingehender studiert werden soll. *Anhydrotrisdiketohydrinden*, $C_{27}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C(C_9H_4O)_2O$, bildet sich, wenn man Trisdiketohydrinden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erwärmt und dann die erkaltete Masse in A. einträgt. Goldgelbe Blättchen. Die zweite, neben dem Trisdiketohydrinden sich bildende, in Chlf. l. *Verb.* wird nach Zusatz von A. aus der eingeengten Lsg. in glänzenden grünen Nadeln erhalten. Ihre Zus. könnte vielleicht der Formel $C_{18}H_{10}O_3$ entsprechen. *Tr.*

B. Llaguet. Einwirkung von Äthylmercaptan auf einige zweiatomige Ketone[1]). — Leitet man HCl in ein Gemisch von *Benzoin* und C_2H_5SH oder gibt man zu dem Gemisch fein pulverisiertes, vorher geschmolzenes $ZnCl_2$, so erhält man das dem Benzoin entsprechende *Mercaptol*, $C_{18}H_{22}OS_2 = C_6H_5CH.OH.C(SC_2H_5)_2C_6H_5$, weiße Nadeln, Smp. 93 bis 94°. Gibt bei der Oxydation Benzil und nicht das gewünschte Sulfon. *Benzil* gibt mit C_2H_5SH in Ggw. von HCl oder $ZnCl_2$ das *Mercaptol*, $C_{18}H_{20}OS_2 = C_6H_5CO.C(SC_2H_5)_2C_6H_5$, prismatische Nadeln, Smp. 73 bis 74°. Durch Oxydation konnte ein entsprechendes Sulfon nicht gewonnen werden. Ein *Mercaptol*, $C_9H_{18}OS_2 = CH_3C(SC_2H_5)_2CH_2.COCH_3$, wird aus *Acetylaceton* und C_2H_5SH als dunkelgelbe Fl. (Sdp.$_{240}$ 180 bis 185°, Sdp.$_{215}$ 179 bis 183°, D.^{13,5} 2,008) erhalten. Das Acetylacetonmercaptol gibt sowohl mit $NaHSO_3$ als auch mit alkoh. C_2H_5ONa in Nadeln kristallisierende Verbb. *Tr.*

Giacomo Ponzio. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime[2]). — Im Anschluß an frühere Versuche[3]) hat Vf. auf die zwei isomeren Isonitrosobenzylphenylketone, $C_6H_5CO.C(NOH).C_6H_5$ (*α- und γ-Benzilmonoxim*) N_2O_4 einwirken lassen. Beide Oxime (Smp. 137 bis 138° bzw. Smp. 113 bis 114°) zeigten das gleiche Verhalten, doch hat die eintretende Rk. gar nichts mit jener von aliphatischen Isonitrosoketonen gemein. Es bildeten sich *Benzil*, *p-Nitrobenzil*, sowie

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 507—509. — [2]) J. pr. Chem. [2] 62, 543—544. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, I, 271 und 29, I, 277; vgl. JB. f. 1897, S. 1450 und JB. f. 1899, S. 2254.

kleine Mengen Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure. Zur Ausführung der Rk. wurde die äth. Lsg. von Benzilmonoxim mit HNO_3-freiem, über P_2O_5 destilliertem N_2O_4 behandelt. Zur Trennung von Benzil und Nitrobenzil wurde das Gemisch in der Kälte mit Eisessig behandelt und aus dieser Lsg. das Benzil mit Phenylhydrazin als Osazon abgeschieden. Nitrobenzil wird von Eisessig nicht gelöst. *Tr.*

P. Petrenko-Kritschenko und P. Kasanezky. Zur Kenntnis der Ketoxime [1]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um die Beschreibung von Doppelverbb., welche gewisse Oxime mit organischen Substanzen zu bilden vermögen. *Doppelverbb. des β-Benzildioxims: Verb. mit Äthylenglycol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2 C_2H_6O_2$; *Verb. mit Glycerin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + {}^1/_2 C_3H_8O_3$; *Verb. mit Benzol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_6$; *Verb. mit Essigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2 C_2H_4O_2$; *Verb. mit Anilin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2\,C_6H_7N$; *Verb. mit Pyridin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2\,C_5H_5N$; *Verb. mit Aceton*. $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_3H_6O$. *Doppelverbb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol: Verb. mit Alkohol*, $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_6O$ (ist fälschlich von Smith für das reine Oxim gehalten worden). *Verb. mit Glycerin*. $C_{24}H_{21}O_2N + 1^1/_2 C_3H_8O_3$; *Verb. mit Essigsäure*, $C_{24}H_{21}O_2N + 3\,C_2H_4O_2$; *Verb. mit Anilin*, $C_{24}H_{21}O_2N + 2\,C_6H_7N$; *Verb. mit Aceton*, $C_{24}H_{21}O_2N + 3\,C_3H_6O$. *Doppelverbb. des Diacetyldioxims: Verb. mit Pyridin*, $C_4H_8O_2N_2 + 2\,C_5H_5N$; *Verb. mit Äthylenglycol*, $C_4H_8O_2N_2 + {}^1/_2 C_2H_6O_2$. Die Smpp. der angeführten Verbb. sind insofern nicht charakteristisch, da sie von der Art des Erwärmens zu sehr beeinflußt werden. *Tr.*

C. Paal und Heinrich Schulze. Über die beiden stereoisomeren symm. Dibenzoyläthylene [2]). — Das *trans-Dibenzoyläthylen*, $C_{16}H_{12}O_2$ $= C_6H_5CO.CH{:}CH.COC_6H_5$, entsteht neben wenig cis-Verb. beim raschen Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure auf 166°. Man kristallisiert das erkaltete Rk.-Prod. aus möglichst wenig heißem A., die cis-Verb. bleibt dann in der Mutterlauge. Das trans-Dibenzoyläthylen bildet lange, gelbe, bei 111° schm. Nadeln und wird in Eisessiglsg. durch Zn zu *Diphenacyl (s. Dibenzoyläthan)*, $C_{16}H_{14}O_2$, red. Beim Erwärmen von trans-Dibenzoyläthylen mit Hydrazinhydrat in Eisessiglsg. erhält man *3,6-Diphenylpyridazin*, $C_{16}H_{12}N_2$, längliche, bei 221 bis 222° schm. Blättchen. In Eisessig nimmt trans-Dibenzoyläthylen Br auf unter Bildung von *Dibenzoyläthylenbromid (Dibenzoyldibromäthan)*, $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5CO.CHBr$ $.CHBr.COC_6H_5$, kleine, weiße, bei 178° schm. Prismen. In der Wärme nimmt trans-Dibenzoyläthylen 1 Mol. Anilin auf, es resultiert eine nicht basische Verb., das *Dibenzoylanilidoäthan (Anilidodiphenacyl)*, $C_{22}H_{19}O_2N$ $= C_6H_5COCH(NHC_6H_5)CH_2COC_6H_5$, dünne, schwefelgelbe Prismen. Smp. 138°, wird durch Kochen mit Eisessig gespalten. Dieses Dibenzoylanilidoäthan gewinnt man auch bei entsprechender Behandlung aus cis-Dibenzoyläthylen. Das *cis-Dibenzoyläthylen*, $C_{16}H_{12}O = C_6H_5CO.CH$ $:CHCOC_6H_5$, bildet lange, seideglänzende, farblose Nadeln vom Smp. 134°. Mit Hydrazinhydrat erhält man in Eisessiglsg. das *3,6-Diphenylpyridazin*, Smp. 221 bis 222°. Auch ein kristallisiertes *Dibromid* vermag die cis-Verb. zu bilden, das aber aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht wurde. *Tr.*

---

[1]) Ber. 33, 854—856. — [2]) Daselbst, S. 3795—3800

F. J. Pond und Arthur S. Shoffstall. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Anisylidenacetophenondibromid[1]). — Das *Anisylidenacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COC_6H_5$, erhält man bei Einw. von CH_3ONa auf eine alkoh. Lsg. von Acetophenon und Anisaldehyd. Lange, hellgelbe, bei 77 bis 78° schm. Nadeln. *Anisylidenacetophenondibromid*, $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.COC_6H_5$, bildet sich, wenn Br auf die äth. Lsg. des Anisylidenacetophenons reagiert. Dicke Prismen (aus Essig-Ä.), Smp. 139 bis 140°. Kocht man die Lsg. des Dibromids mit A., so wird HBr eliminiert, und man gelangt zu einem *Äthylalkoholadditionsprod. des α-Monobromanisylidenacetophenons*, $C_{18}H_{19}O_3Br = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH(OC_2H_5)COC_6H_5$, lange weiße Nadeln, Smp. 74 bis 75°. *Methylalkoholadditionsprod. vom α-Monobromanisylidenacetophenon*, $C_{17}H_{17}O_3Br$, kleine weiße Nadeln, Smp. 102°. Erhitzt man diese Verb. allmählich bis zu 180°, so geht ein Destillat über, und aus dem Rückstande läßt sich durch Umkristallisieren das bei 94,5° schm., in hellgelb gefärbten Platten kristallisierende *α-Monobromanisylidenacetophenon*, $C_{16}H_{13}O_2Br = CH_3O.C_6H_4.CBr:CH.COC_6H_5$, isolieren. Dieses Prod. bildet sich gleichfalls bei Einw. von CH_3ONa auf das oben genannte Dibromid neben dem Methylalkoholadditionsprod. des α-Monobromanisylidenacetophenons. Die Einw. von 2 Moll. CH_3ONa bzw. C_2H_5ONa auf Anisylidenacetophenondibromid und Behandlung des hierbei resultierenden Rk.-Prod. mit HCl führt nicht, wie früher[2]) angenommen wurde, zum Anisoylbenzoylmethan, sondern, wie eine erneute Untersuchung lehrte, handelt es sich hier um *α-Oxyanisylidenacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C(OH):CH.COC_6H_5$ (Smp. 131 bis 132°). Als Nebenprod. entsteht hierbei in geringer Menge eine seideglänzende, kristallinische, bei 90° schm. *Verb.* $C_{16}H_{16}O_4$, die möglicherweise ein Ketoglycol von der Zus. $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).COC_6H_5$ darstellt. Das *α-Oxyanisylidenacetophenon* gibt in alkoh. Lsg. mit Kupferacetat quantitativ ein *Cu-Salz*, $C_{32}H_{26}O_6Cu$, das bei 247 bis 249° unter Zers. schm. und aus dem man mit HCl die ursprüngliche Verb. wieder erhält. Das Rk.-Prod., welches bei Einw. von C_2H_5ONa bzw. CH_3ONa (2 Moll.) auf das Dibromid entsteht, ist ein Äthyl- oder Methyläther des α-Oxyanisylidenacetophenons, welcher durch Zufügen von HCl, H_2SO_4 oder Essigsäure in α-Oxyanisylidenacetophenon übergeht. Die *Verb.* $C_{16}H_{16}O_4$ (Smp. 90°) erhält man auch, wenn man entweder auf Monobromanisylidenacetophenon oder dessen A.-Additionsprod. CH_3ONa einwirken läßt. Bei Einw. von $NH_2OH.HCl$ auf die alkoh. Lsg. des α-Oxyanisylidenacetophenons entsteht *αγ-Methoxyphenylphenylisoazol*, $C_{16}H_{13}O_2N$,

$CH_3.O.C_6H_4.C:CH.C–C_6H_5$



O——N, farblose Blättchen, Smp. 119 bis 120°.

Ein *isomeres Methoxyphenylphenylisoxazol*, $C_{16}H_{13}O_2N$ (dünne, seideglänzende Nadeln, Smp. 128°), kann man erhalten, wenn man überschüssiges KOH auf gemischte alkoh. Lsgg. von Anisylidenacetophenondibromid und $NH_2OH.HCl$ reagieren läßt. Behandelt man in Ä. oder Chlf. gelöstes Oxyanisylidenacetophenon mit Br, so gewinnt man *Anisoylbenzoyl-*

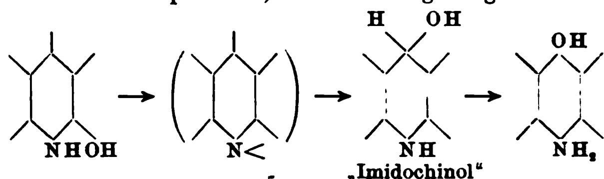
[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 658—685. — [2]) Daselbst 21, 955; vgl. JB. f. 1899, S. 1918.

monobrommethan, $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3O.C_6H_4CO.CHBr.$
zende weiße Kristalle, Smp. 128°.

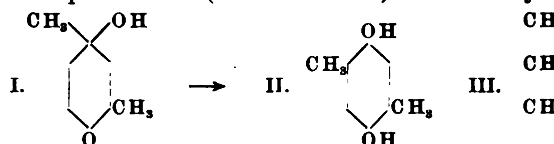
Robert Schiff. Darstellung und Konfiguration der
inaktiven Benzalbisacetylacetone[1]). — Über den Inhalt di
schon an anderer Stelle[2]) berichtet worden.

Anhang: Chinole. Sulfone.

E. Bamberger. Mechanismus der Umlagerung vo
aminen in Amidophenole[3]). — Die Umlagerung vollzieht



Das *Imidochinol* geht leicht in *Chinol* über, daher entste
lagerung des letzteren aus Arylhydroxylaminen oft statt
Amidophenolen Hydrochinone. Tatsächlich konnte Vf. i
mit Rising und Brady aus gewissen Hydroxylaminen d
Säuren Chinole (Isohydrochinone) in Form gut kristallisi
löslicher Körper erhalten (Formel I bis III). Die aus Aryl



erhaltenen Derivate lassen sich auch aus den entsprechend
ArN_3, gewinnen, jedoch ist nicht anzunehmen, daß dies
in Hydroxylamine verwandeln, vielmehr gehen beide, die
wie die Diazoimide in ein drittes identisches Umwandl
aus dem dann die verschiedenen Derivate durch weitere
entstehen.

Eug. Bamberger und Adolf Rising. Über Mes
Das *Mesitylchinol (2, 4, 6 - Trimethylchinol)*, $C_9H_{12}O_2$ (I),

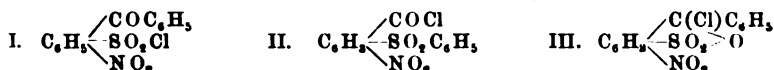
OH.CH3 — I. — CH3 CH3 — O

halten, wenn eine Suspension von Mesitylh
W. so lange mit einem durch $KMnO_4$ gereini
behandelt wird, bis Fehlingsche Lsg. in
10 Minuten nicht mehr red. wird. Nach
sammelt man den ziegelroten Rückstand un
P. Ä. aus, hierbei bleibt Nitrosomesitylen zurü
enthielt außer diesem noch Nitromesitylen, Azomesityle
Die von dem ziegelroten Rückstande getrennte Rk.-Fl.

[1]) Gazz. chim. ital. 30, I, 201—204. — [2]) Ann. Chem.
vgl. JB. f. 1899, S. 1950. — [3]) Verh. d. Vers. deutsch. Natu
S. 100—101; Chem. Centr. 71, II, 564; vgl. auch Ber. 33, 11
3636—3642.

wenig Mesidin NH_3, H_2O_2 und *Mesitylchinol*. Letzteres entzieht man der mit H_2SO_4 angesäuerten Fl. mit Ä. Dasselbe bildet weiße, flache glasglänzende, bei 45,5 bis 46° schm. Nadeln (aus P. Ä.), die sich bei längerer Belichtung zers. *Benzoylmesitylchinol*, $C_{16}H_{16}O_4 = O : C_6H_2(CH_3)_3 . OCOC_6H_5$ (glasglänzende, bei 128,5° schm. Prismen), bildet sich beim Schütteln des Chinols mit Benzoylchlorid und NaOH. Beim Erwärmen mit Alkalien sowie mit Mineralsäuren erfolgt Umlagerung von Mesitylchinol in *Cumohydrochinon*, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$. Selbst winzige Mengen Mesitylchinol lassen sich durch Überführung in Mesitol mittels Zn und NH_4Cl durch den charakteristischen Geruch des letzteren nachweisen. *Tr.*

R. S. Norris. Über p-Nitro-o-tolylphenylsulfon und einige Derivate[1]). — p-Nitro-o-sulfobenzoësäure gibt analog der o-Sulfobenzoësäure zwei isomere Chloride bei der Behandlung mit PCl_5 von der Formel $C_6H_3(COCl)(SO_2Cl)(NO_2)$ bzw. $C_6H_3(NO_2)CCl_2(SO_2)O$. Beide geben mit C_6H_6 und $AlCl_3$ dasselbe Phenylderivat, für welches 3 Formeln möglich sind. Vf. sucht nun eine Verb. von der Formel II zu bereiten, um diese mit der Verb. von Formel I zu vergleichen, da Hollis[2])



sich bei dem oben genannten Prod. für die erste Formel entschieden hat. Vf. bereitete deshalb aus p-Nitrotoluol mit rauchender H_2SO_4 die Sulfonsäure, setzte deren Kaliumsalz mit PCl_5 um zu *p-Nitro-o-toluolsulfonchlorid*. Letzteres gibt, in Bzl.-Lsg. bei Wasserbadwärme mit gepulvertem $AlCl_3$ behandelt, das *p-Nitro-o-tolylphenylsulfon*, $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_3(CH_3)(SO_2C_6H_5)NO_2$. Das Rk.-Prod. gießt man in HCl-haltiges W. und reinigt es durch Umkristallisieren aus heißem A. nach vorherigem Entfärben der Lsg. mittels Tierkohle. Man gewinnt so silberweiße, bei 158° schm. Platten. Beim kurzen Erhitzen mit konz. HNO_3 wird das Sulfon gelöst und aus dieser Lsg. unverändert durch W. wieder gefällt. In gleicher Weise beständig ist das Sulfon gegen $HNO_3 + H_2SO_4$ bzw. H_2SO_4. Durch rauchende H_2SO_4 wird es in eine *Sulfonsäure* verwandelt, deren *Ba-Salz* die Zus. $(C_{13}H_{10}O_7S_2N)_2Ba + 6H_2O$ besitzt. In Lsg. gibt das Sulfon mit KOH eine purpurrote Färbung. Die durch Einw. von alkoh. KOH in der Wärme gebildete Verb. bildet einen roten flockigen, in den meisten Lsgs.-Mitteln unl. Niederschlag, der nicht rein von Alkali erhalten werden konnte. Beim Einleiten von H_2S in die NH_3haltige alkoh. Lsg. des Sulfons färbt sich die Fl. blutrot. Dunstet man das Rk.-Prod. ab, nimmt den Rückstand mit HCl-haltigem W. auf und alkalisiert den salzsauren Ausgang, so erhält man *p-Amido-o-tolylphenylsulfon*, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)(SO_2C_6H_5)$, lange, dünne, farblose Platten (aus A.), Smp. 156°. Durch CrO_3 in Eisessig wird das Sulfon schwierig angegriffen, durch $KMnO_4$ wird es in wäss. Suspension beim Erhitzen auf dem Sandbade zu *p-Nitro-o-phenylsulfonbenzoësäure*, $C_6H_3(COOH)(SO_2C_6H_5)(NO_2)$, oxydiert. Dieselbe bildet weiße Nadeln, Smp. 196°. *Ca-Salz*, $(C_{13}H_8O_6NS)_2Ca . 6^1/_2H_2O$, farblose, prismatische Kristalle;

[1]) Amer. Chem. J. 24, 469—491. — [2]) Daselbst 23, 233; vgl. diesen JB., S. 1152.

Ba-Salz, $(C_{13}H_8O_6NS)_2Ba.H_2O$, kurze, weiße Nadeln. der p-Nitro-o-phenylsulfonbenzoësäure mit der von Hollis p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfonsäure ließ die Verschiedenhe Verbb. deutlich erkennen. Läßt man PCl_5, das wenig auf p-Nitro-o-phenylsulfonbenzoësäure reagieren, so resu *o-phenylsulfonbenzoylchlorid*, $C_6H_3(COCl)(SO_2C_6H_5)$(N rhombische, bei 109° schm. Kristalle (aus Chlf.), das Chlo beständig gegen W., Alkali erzeugt sulfonsaures Salz. *p- sulfonbenzamid*, $C_{13}H_{10}O_5N_2S$, bildet sich, wenn das fe Chlorid mit verd. NH_3 einige Tage stehen bleibt. Farblo Kristalle (aus Chlf.), Smp. 191 bis 192°, unl. in W., l. heißem A. Bei Einw. von $AlCl_3$ auf das in Bzl. gelöste Ch teeriges, nicht näher untersuchtes Prod. erhalten. Die Einw. von Bzl. und $AlCl_3$ auf die isomeren Chloride der benzoësäure erhaltene Verb. stellt ein p-Nitro-o-benzo chlorid dar, bildet purpurrote oder grüne monokline, Kristalle und erwies sich gänzlich verschieden von dem Chlorid. Vf. hat schließlich noch einen anderen Weg zu der oben genannten Frage versucht. *p-Nitrocyanbenzol-o-s* $(NO_2)(CN)(SO_3H)$, wurde ins *Chlorid*, $C_6H_3(NO_2)(CN)(SO_2$ Dasselbe bildet aus Chlf. prismatische, bei 104,5 bis 105,5° Eine Umsetzung dieses Chlorides mit Bzl. und $AlCl_3$ führ gewünschten Verb. $C_6H_3(NO_2)(CN)SO_2C_6H_5$, so daß die these, die zu $C_6H_3(NO_2)(COCl)(SO_2C_6H_5)$ führen sollte, f

Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone. V. des Acetophenons und Benzophenons [1]). — Der experimen Arbeit enthält die Beschreibung folgender Verb. *1, 1, 1-Ph äthan (Acetophenonmercaptol)*, $CH_3C(SC_2H_5)_2C_6H_5$, erhä wenn man in ein gekühltes Gemisch von Acetophenon, Ä und Eisessig HCl einleitet. *1, 1, 1-Phenyldiäthylsulfonäthan disulfon)*, $C_{12}H_{18}O_4S_2 = CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.C_6H_5$, bild man das vorgenannte Mercaptol in H_2SO_4-Lsg. mit kalter Lsg. oxydiert. Flächenreiche, wasserklare, glasglänze Kristalle (aus A.), Smp. 119 bis 120°. Das von Fromm Wege dargestellte Prod. hatte, wahrscheinlich infolge ei gung, den niederen Smp. 100 bis 101°. Letzteres kon häufiges Umkristallisieren bis auf 119 bis 121° erhöh *phenyldithioäthylmethan (Benzophenonmercaptol)*, $C_6H_5.C$(erhält man, wenn man ein mit HCl gesättigtes Gemisch vo Mercaptan, Eisessig und $ZnCl_2$ über Nacht stehen läß wonnene Öl liefert mit $KMnO_4$ das *Diphenyldiäthylsulfon phenondisulfon)*, $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5.C(SO_2C_2H_5)_2.C_6H$ matische oder kleinkörnige Kristalle, Smp. 136 bis 137°.

[1]) Ber. 33, 3165—3168.

Chinone.

M. W. Beijerinck. Über Chinonbildung durch Streptothrix chromogena und Lebensweise dieses Mikroben [1]). — Vf. behandelt zunächst das Vorkommen und Isolierung, sowie die Ernährungsbedingungen und die Rolle von Streptothrix chromogena in den Kulturböden. Zum *Chinon*nachweis eignet sich besonders die Entstehung einer unl. Verb. zwischen Gelatine und Chinon, sowie die Eigenschaft der Chromogenakulturen, in Ggw. von HCl aus JK Jod frei zu machen. Da die Chinonbildung nur bei reichlichem Zutritt von O stattfindet, so ist sie besonders kräftig in Gelatinekulturen, schwächer in Nährlsgg., worin die meisten Chromogenarasen untersinken. Vf. bespricht dann die verschiedenartigsten Kulturböden, die für den Chinonnachweis geeignet sind, und erklärt die Entstehung des Chinons wie folgt. Nach den Ernährungsbedingungen von S. chromogena muß man schließen, daß Chinon ein Katabolit ist und durch die Wirkung des Chromogena-Protoplasmas auf Pepton oder einen peptonartigen Körper entsteht. Der Chinonreichtum in den Kulturen hängt nicht mit dem Reichtum derselben an S. chrom. selbst, sondern mit dem Eiweiß- oder Peptongehalt der Kulturfl. zusammen. *Tr.*

F. Kehrmann. Über den Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinonbildung [2]). — Hugo Kaufmann [3]), der sich bei seinen Arbeiten auch mit der Theorie des Vfs. über die Tendenz zur *Chinon*bildung beschäftigt hat, pflichtet im allgemeinen der Auffassung des Vfs. bei, glaubt aber in der Behauptung des Vfs., daß ihm Ausnahmen nicht bekannt seien, einen Irrtum entdeckt zu haben. Daß es sich nicht um einen Irrtum handelt, beweist Vf. in der vorliegenden Abhandlung. *Tr.*

Amand Valeur. Beitrag zum thermochemischen Studium der Chinone. Untersuchungen über die Konstitution der Chinhydrone [4]). — Die sehr umfangreiche Arbeit behandelt die Parachinone, sowie die entsprechenden p-Diphenole oder Hydrochinone, im zweiten Tl. handelt es sich um Chinhydrone, und im dritten Tl. werden die Chinone des Naphtalins, Phenanthrens, Retens und Anthracens berücksichtigt. Für die einzelnen Verbb. wurden folgende Bildungswärmen ermittelt. *Benzochinon* + 45,4 cal., *Hydrochinon* + 87,3, *Toluchinon* + 61,8, *Hydrotoluchinon* + 99,2, *Thymochinon* + 82,4, *Hydrothymochinon* + 117,6, *Monochlorchinon* + 56,0, *Monochlorhydrochinon* (fest) + 95,6, (gelöst) 91,6, *2,6-Dichlorbenzochinon* + 64,2, *2,6-Dichlorhydrochinon* + 97,9, *Trichlorchinon* + 67,2, *Trichlorhydrochinon* + 89,5, *Tetrachlorchinon (Chloranil)* + 66,4, *Tetrachlorhydrochinon* + 90,1, *Chloranilsäure*, $C_6Cl_2O_2(OH)_2$ + 158,4, Hydrat, $C_6Cl_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$, + 161,8, *chloranilsaures Natrium* + 267,3 (Bildung aus den Elementen), + 44,3 (Salzbildung), *p-Nitrosophenol* + 22,9, *p-Nitrosothymol* + 56,2, *α-Nitroso-α-naphtol* + 18,0, *β-Nitroso-α-naphtol* + 14,4, *α-Nitroso-β-naphtol* + 14,8, *α-Naphtol* + 30,5, *β-Naphtol* + 28,7, *α-Naphtochinon* + 46,3, *β-Naphto-*

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 2—12. — [2]) Ber. 33, 3066—3067. — [3]) Daselbst, S. 1725; vgl. diesen JB., S. 925. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 21, 470—574.

chinon + 39,7, *Phenanthrenchinon* + 48,2, *Hydrophe*
+ 60,9, *Retenchinon* + 91,4, *Anthrachinon* + 47,7, *Mono*
+ 110,6, *Alizarin* + 143,6, *Purpurin* + 190,4, *Rufigallu*
Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Vf. nun zu folge
Die Funktion der wahren Chinone ist charakterisiert dur
entw., welche die Bindung der beiden H-Atome beglei
Vf. „*Reduktionswärme*" genannte Menge nimmt dem M
sprechend ab, bleibt aber über derjenigen, welche der B
bei den Aldehyden und Ketonen entspricht. Bei den Chl
Benzochinons und Hydrobenzochinons nimmt der therm
tionswert eines Cl für ein H ab in dem Maße, wie Cl in
häuft. Die Reduktionswärme bei den chlorierten Chin
sich und nimmt ab vom Monochlorchinon zum Chloranil
chemischen Standpunkt aus ist Chloranil mit dem Chlo
basischen Säure zu vergleichen. Die Chloranilsäure ist ein
welche Carbonate zers., und ist hinsichtlich ihrer Phen
der Pikrinsäure vergleichbar, während die Salzbildung
sauren Na vom thermochemischen Standpunkte derjenige
Säuren entspricht. Außer dem roten Hydrat mit 4 H_2O b
anilsaure Natrium auch ein braunes Hydrat mit 3 H_2O.
sich über 35°, letzteres bei gewöhnlicher Temperatur.
chinon und *Tetrachlorhydrochinon* bilden mit 2 Moll. E
Verbb., $C_6HCl_3(OH)_2 + 2CH_3COOH$ (monokline Prisme
$(OH)_2 + 2CH_3COOH$ (schöne Blättchen). Diese Verb
schlossenen Gefäßen haltbar, zers. sich aber langsam an d
in der Wärme unter Abgabe von CH_3COOH. *Tetrach*
kann man vorteilhaft durch Reduktion von Chloranil m
reiten, wobei letzteres als Reduktionsmittel wirkt. Parac
aus salzsaurer JK-Lsg. J frei, das hierauf mit $Na_2S_2O_3$
kann. Hierauf hat Vf. eine Bestimmungsmethode für v
Phenochinone und Chinhydrone gegründet. NH_2OH re
unter beträchtlicher Wärmeentw. Die Oximierung der
NH_2OH ist ein thermisches Phänomen von demselben
Nitrosierung der Phenole. Die Substitution von NOH fü
erniedrigt die Verbrennungswärme um etwa 60 Cal. D
oder Nitrosophenole sind von elementarer Bildung exot
die isomeren Nitroverbb. Das *Benzochinhydron* ist eine Ve
Moll. Benzochinon und Hydrochinon. Vf. fand die Unter
Biltris über gemischte Chinhydrone bestätigt. Chinhy
mol. Verbb. zu betrachten und sind in allen Lsgs.-Mitt
Für die Chinhydrone schlägt Vf. eine Konstitutionsform
besser den über diese Prodd. bekannten Tatsachen Rech
es die bisherigen Formeln taten. Die Bildung der Chino
tischen Kohlenwasserstoffen ausgehend, ist von einer W
gleitet, welche mit dem Mol.-Gew. wächst, doch ist bei
Gew. die Bildung einer Säure, wenn man von einem Ko
ausgeht, exothermischer als diejenige des isomeren Ch
schließlich auch eine neue Methode zur Halogenbestimmung
welche in kurzer Zeit sich ausführen läßt, aber eine B
Bombe voraussetzt. Die Cl- oder Br-haltige organische

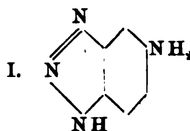
in O unter 25 atm. Druck in Ggw. einer reinen konz. NH_3-Lsg. verbrannt und dann die mit HNO_3 angesäuerte Fl. mit Ag-Lsg. gefällt. Bei jodhaltigen Verbb. wird in die Bombe KOH statt NH_3 gegeben, nach der Verbrennung wird die mit H_2SO_4 neutralisierte Fl., die später sauer gemacht und schließlich auch noch mit $K_2Cr_2O_7$ versetzt wird, destilliert und das überdestillierte Jod dann titriert. *Tr.*

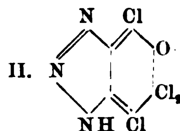
Johannes Thiele und Ernst Winter. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone[1]). — Trägt man *Chinon* (1 Mol.) in eine Lsg. von $ZnCl_2$ (1.2 Mol.) in Essigsäureanhydrid (2,5 Moll.) ein, so löst sich das Chinon, und man erhält nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und Eingießen der Rk.-Fl. in W. das *Chlorhydrochinondiacetat*, $C_{10}H_9O_4Cl$, rhombische Tafeln (aus Methylalkohol), Smp. 71 bis 72°. Trägt man α- oder *β-Naphtochinon* unter Kühlung in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid (85 g) und H_2SO_4 (5 bis 10 ccm) ein, so erhält man ebenso wie bei der Einw. von $ZnCl_2$ und Essigsäureanhydrid das *1, 2, 4-Trioxynaphtalintriacetat*, $C_{16}H_{14}O_6$, nadelige Kristallaggregate, Smp. 134 bis 135°. Kocht man das Triacetat in alkoh. Lsg. nach Zusatz von HCl im CO_2-Strome am Rückflußkühler, so erhält man das *1,2,4-Trioxynaphtalin*, $C_{10}H_8O_3$, farblose Nadeln, Smp. 154°. Die alkoh. Lsg. des 1, 2.4-Trioxynaphtalins scheidet unter Dunkelfärbung beim längeren Stehen rubinrote, bei 186 bis 188° schm. Kristalle des *Oxynaphtochinons*, $C_{10}H_6O_3$ ab, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 in *Oxynaphtochinondiacetat*, $C_{12}H_8O_4$ (glänzende, gelbe Blättchen, Smp. 130°) übergehen. Oxynaphtochinon läßt sich in größerer Menge gewinnen, wenn man Trioxynaphtalintriacetat verseift und das Rk.-Prod. in mit Eis gekühlte schwefelsaure $K_2Cr_2O_7$-Lsg. unter Rühren einfließen läßt. Trägt man *Naphtazarin* in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 bzw. in eine Lsg. von $ZnCl_2$ in Anhydrid ein und erwärmt auf etwa 80°, so bildet sich *Naphtazarindiacetat*, $C_{14}H_{10}O_6$, vom Smp. 189°. Durch wochenlange Behandlung dieses Diacetats mit dem Anhydrid-H_2SO_4-Gemisch erhält man *Pentaoxynaphtalinpentaacetat*, $C_{20}H_{18}O_{10}$, weißes Kristallpulver (aus A.), Smp. 179°. Verseift man dieses Pentaacetat mit A. unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4, macht dann mit Soda schwach alkalisch und säuert nach erfolgter Oxydation durch den Luft-O mit H_2SO_4 an, so gewinnt man *Oxynaphtazarin (Trioxynaphtochinon)*, $C_{10}H_6O_5$, rotes kristallinisches Pulver (aus Xylol), Smp. 195°. Aus *Toluchinon* und Anhydrid-H_2SO_4-Gemisch läßt sich *Trioxytoluoltriacetat*, $C_{13}H_{14}O_6$, gewinnen. Weißes Kristallpulver, Smp. 114 bis 115°, das beim Kochen mit methylalkoh. H_2SO_4 *Trioxytoluol*, $C_7H_8O_3$ (weiße, bei 131 bis 132° schm. Prismen), liefert. Versetzt man die wäss. Lsg. von Trioxytoluol mit konz. $FeCl_3$-Lsg., so bildet sich *p-Oxytoluchinon*, $C_7H_6O_3$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus Xylol), Smp. 142° unter Zers., in W. ll., Alkalien bilden rote Salze. Das Oxychinon gibt bei kurzer Behandlung mit Anhydrid-H_2SO_4-Gemisch *Oxytoluchinonacetat*, $C_9H_8O_4$, gelbe, dünne Prismen, Smp. 75 bis 76°. Läßt man das Anhydridgemisch auf Oxytoluchinon 1 bis 2 Tage einwirken, so entsteht *Tetraoxytoluoltetraacetat*, $C_{15}H_{16}O_8$, weißes Kristallpulver, Smp. 132 bis 133°. Verseifung des Acetats mit methylalkoh.

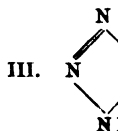
[1]) Ann. Chem. **311**, 341—352.

H_2SO_4 gibt *Tetraoxytoluol*, $C_7H_8O_4$, weißes Kristallpulv bis 171°.

Th. Zincke. Über Ketochloride und Chinone hetero bindungen und deren Umwandlungsprodukte. I. Mitteilun chloride und Chinone des Azimidobenzols von Th. Zinck und E. Petermann[1]). — Das *Azimidobenzol* zeigt ähnlic chinoline bei vielen Umwandlungen große Übereinstim entsprechenden Naphtalinderivaten. Als Ausgangsmater von A. H. Hofmann beschriebene *Azimidonitrobenzol* (l gelb gefärbte, bei 211° schm. Nadeln). *Acetylverb.*, C_6H_3O feine, gelblichweiße Prismen (aus Toluol), Smp. 146°. Azimidonitrobenzols mit Sn und HCl führt über das (feine, farblose Blättchen) zum *Azimidoamidobenzol*, C_6H farblose, bei 162° schm. Blättchen. *Chlorhydrat*, $C_6H_6N_4$ chen, die bei 100° unter HCl-Abspaltung in das *Monochl* gehen. Kocht man das Chlorhydrat der Base mit Essigsäur CH_3COONa, so erhält man das *Diacetylazimidoamidobenz* weiße, körnige Kristalle (aus Toluol), Smp. 185°. Beim wie kristallisieren aus verd. Eisessig entsteht das bereits von Prinz dargestellte *Monoacetylazimidoamidobenzol* (Smp. 24 acetylverb. ist in wäss. Na_2CO_3 unverändert l., die Diace Die beiden Acetylverbb. sind von Bülow und Mann[2]) Wege dargestellt worden, jedoch geben genannte Autore Smpp. an. Läßt man auf das Zinndoppelsalz des Azimid in Ggw. von Eisessig und HCl Chlor einwirken, so bild $SnCl_4 . 2NH_4Cl$ das *Azimidotetrachlorketodihydrobenzol*, (Form. II). Hierbei gewinnt man das Ketochlorid als ei erstarrendes Öl. In gut kristallisierter Form kann ma wenn man sein Reduktionsprod., das Azimidotrichlorphen chloriert. Es bildet dann übereinander gelagerte, gelblic Bzl.), Smp. 171°. An feuchter Luft, sowie beim Kochen bzw. anhaltendem Erhitzen mit W. geht das Tetrachlork in das Dichlor-o-chinon, $C_6Cl_2O_2:N_3H$, über. $SnCl_2$ red. zum Trichlorphenol, $C_6Cl_3OH:N_3H$, während beim Koche alkoh. Lsg. ein rotes Anilid, $C_6ClO(OHNC_6H_5):N_3H$, entst *trichloroxyketodihydrobenzol*, $C_6H_4O_3N_3Cl_3$ (Form. III), erh

I. 

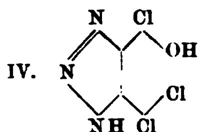
II. 

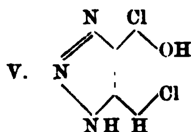
III. 

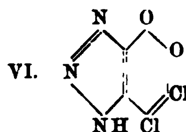
man das noch ölige Tetrachlorketochlorid in nicht zu gro dem gleichen Vol. W. zum Sd. erhitzt. Aus Ä. erhält m in kleinen, farblosen Tafeln, die beim Erhitzen in das Di $C_6Cl_2O_2 . N_3H$, übergehen. Aus JK macht die Verb. Jod f sie zu *Azimidodichlorbrenzkatechin*, $C_6H_2Cl_2O_2:N_3H$, wäh NaOH in eine Oxysäure, $C_6H_2Cl_2O_3:NH$, verwandelt w *trichlorphenol*, $C_6H_2N_3Cl_3O + H_2O$ (Form. IV.), farblos

[1]) Ann. Chem. 311, 276—329. — [2]) Ber. 30, 977; vgl. JB.

Nädelchen (aus verd. A.), Smp. 260°, entsteht neben *Azimidodichlorphenol*, $C_6H_3N_3Cl_2O + H_2O$ (Form. V), farblose Nadeln (aus verd. A.), Smp. 212° unter Zers., wenn man das eisessighaltige Tetrachlorketon mit $SnCl_2$ und HCl red. Das Azimidotrichlorphenol liefert mit Essigsäureanhydrid und CH_3COONa eine *Diacetylverb.*, $C_6Cl_3OC_2H_3O.N_3C_2H_3O$, kleine, graue Kriställchen, die über 300° schm. Durch HNO_3 (1,4) wird das Trichlorphenol glatt zu dem Dichlor-o-chinon, $C_6Cl_2O_2:N_3H$, oxydiert,

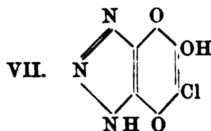
IV. 

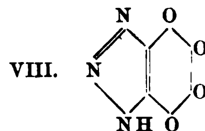
V. 

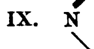
VI. 

während Chlorkalk es unter Bildung von *Trichloracetylpyrro(a b)diazolmonocarbonsäure*, $C_5H_2N_3Cl_3O_3 + 3H_2O$, spaltet. *Azimidodichlor-o-chinon*, $C_6HN_3Cl_2O_2$ (Form. VI), rote, hexagonale Nadeln (aus HNO_3 haltigem Eisessig), die sich beim Erhitzen schwärzen und oberhalb 260° verpuffen. Die genannte Verb. kann man sowohl aus dem Tetrachlorketochlorid, als auch aus dem Oxytrichlorketohydrat, $C_6Cl_3O_3N_3:N_3H$, sowie Azimidotrichlorphenol gewinnen. Am besten eignet sich zur Darst. das letztgenannte Prod., das man in Ggw. von etwas Eisessig mit wenig konz. HNO_3 (1,4) kurze Zeit über freier Flamme erhitzt. Beim Kochen mit o-Phenylendiamin gibt das Dichlorchinon das *Azin*, $C_6Cl_2N_2.C_6H_4:N_3H$, kleine, gelbe Nädelchen, die sich über 260° zers. Beim Erhitzen mit Anilin in alkoh. Lsg. liefert das Dichlor-o-chinon das *Azimidoanilidomonochloroxy-p-chinon*, $C_6H_5N{-}C_6HO_2Cl:N_3H$, dunkelrotes, voluminöses Prod., welches durch HCl in der Wärme in das Anilinsalz vom Azimidomonochloroxy-p-chinon verwandelt wird. Reduktion des Dichlor-o-chinons, sowie des Trichloroxyketons mit $SnCl_2$ führt zum *Azimido-dichlorbrenzkatechin*, $C_6Cl_2(OH)_2:N_3H$. Aus Eisessig kristallisiert dasselbe mit 2 Moll. Lsgs.-Mittel in langen, glänzend weißen Prismen, aus Acetonlsg. mit Bzl. gefällt, in kugelförmigen Gebilden, die sich über 260° zers. *Acetylverb.*, $C_6Cl_2(OC_2H_3O)_2:N_3C_2H_3O$, feine, farblose, bei 203° schm. Nadeln. Durch längeres Kochen von Anilidoazimidomonochlor-o-chinon mit konz. HCl bildet sich das Anilinsalz des Monochloroxychinons, das durch W. in Anilin, HCl und *Azimidomonochloroxy-p-chinon*, $C_6H_2O_3N_3Cl$, (Form. VII) gespalten wird. Gelbe, glasglänzende Rhomboëder (aus Eisessig), die Eisessig enthalten und bei 230 bis 231° verpuffen. *Na-Salz*, $C_6N_3O_3ClNa_2 + 2H_2O$, lange, glänzende, tief violett bis rotbraun gefärbte spießige Nadeln. Ähnlich gefärbt sind das Ag-, Cu-, Pb-, Ba- und Ca-Salz. HNO_3(1,4) oxydiert das Azimidomonochloroxy-p-chinon zu *Azimido-tetraketotetrahydrobenzol*, $C_6O_4:N_3H$, während Chlorkalk den Bzl.-Ring spaltet unter Bildung von *Trichloracetylpyrro(a, b)diazolcarbonsäure*, $C_5HO_3Cl_3:N_3H$. Das Chlorhydrat der *Anilinverb.*, $C_6ClO_2(ONH_3C_6H_5):N_3H$, erhält man bei der Behandlung des Anilidochloroxychinons mit Anilin. In Verbindung mit 1 Mol. Anilin entsteht die Anilinverb. beim Erhitzen der alkoh. Lsg. des Monochloroxychinons mit Anilin. Diese *Anilinverb.*, $C_{12}H_9N_4ClO_3.C_6H_5NH_2$, wird mit verd. Essigsäure gefällt und gibt aus sd. A. dunkelrotbraune Nadeln, die beim Lösen in HCl das *Chlorhydrat*, $C_6ClO_2(ONH_3C_6H_5)N_3H.HCl$, liefern,

goldgelbe Prismen, die bei 179° unter Zers. schm. und du werden. Bei Einw. von o-Phenylendiamin auf das Monochl konnte kein einheitliches Eurhodol erhalten werden. Je suchsbedingungen entstanden chlorärmere bis chlorfre schwankender Zus. Einw. von HNO_3 (1,4) auf Azimido p-chinon liefert, je nach den Versuchsbedingungen entwe azimidobenzol oder Pyrro(a,b)diazoldicarbonsäure. *Az tetrahydrobenzol*, $C_6HO_4N_3 + 2H_2O$ (Form. VIII), erhält m zu dem aus der erkalteten Eisessiglsg. ausgeschiedenen chloroxychinon unter Kühlung einige Tropfen HNO_3 gibt. sichtige Kristalle, die sich bei 130° dunkel färben, bei 160 und bei 190° verpuffen. Von Alkali werden sie mit tie

VII. 

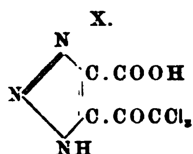
VIII. 

IX. 

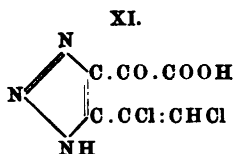
gelöst, aus dieser Lsg. fällt HCl rotes *Azimidodioxy-p-chi* $:N_3H + H_2O$. Das *Diazin des Tetraketons*, $C_{18}H_9N_7$ (Fo sich, wenn man o-Phenylendiamin auf die alkoh. Lsg. d einwirken läßt, als grauweißes Pulver. Löst man das einer CO_2-atm. in 10%iger Sodalsg., erwärmt kurze Wasserbade und versetzt dann mit HCl, so resultiert nannte *Azimidodioxy-p-chinon*, das aus Eisessig als ziegel Pulver erhalten wird. *Einw. von Chlorkalk auf Azimid Azimidodichlor-o-chinon und Azimidomonochloroxy-p-* in allen drei Fällen glatt verlaufende Reaktion führt un gung zur *Trichloracetylpyrro(a,b)diazolcarbonsäure (Trichlo äthylencarbonsäure)*, $C_5H_2N_3Cl_3O_3 + 3H_2O$ (Form. X) Rhomboëder (aus Eisessig oder HCl), die bei 100° im schm. und sich dann bei 175 bis 177° unter Gasentw. zer hydrazin gibt sie ein orangerotes, bei 247° unter Zers. sc Erhitzt man die Säure auf 160°, so geht sie unter CO_2-V *chloracetylpyrro(a,b)diazol*, $C_4H_2ON_3Cl_3$, über. Farblose, v oder silberglänzende Blättchen vom Smp. 129°. *Pyrro(a carbonsäure*, $C_3H_3O_2N_3$ (wasserhelle Rhomboëder, die un Sintern bei 220° schm.), erhält man neben Chlf., wenn auf Trichloracetylpyrrodiazol einwirken läßt und dann d Säure über das Ag-Salz reinigt. Einw. von Alkalicarbon auf die Trichloracetylpyrro(a,b)diazolmonocarbonsäure Chlf. die *Pyrro(a,b)diazoldicarbonsäure (Azimidoäthylen* $N_3H.C_2(COOH)_2$, die man mittels des Pb-Salzes reini welche auch durch Einw. von $KMnO_4$ auf die beschrieben offener Kette entsteht, bildet schöne, wasserhelle, bei 2(entw. schm. Tafeln. Auch aus der Mutterlauge bei d Tetraketons, $C_6O_4:N_3H$, kann man die Dicarbonsäure ge *von Natronlauge auf Azimidodichlor-o-chinon und Azimid dihydrobenzol bzw. Azimidotrichloroxyketodihydrobenzol.* o-chinon entsteht die *Dichlorketocarbonsäure*, $C_6H_3N_3$

(Form. XI), feine, farblose Nadeln oder dicke Prismen (aus verd. HCl), die bei 100° im Kristallwasser und bei 165° unter vorheriger Dunkelfärbung unter Zers. schm. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Hydrazon*, $C_{12}H_8N_5O_2Cl_2 + H_2O$, gelbe Nädelchen (aus verd. Eisessig), die unter vorherigem Sintern bei 182° unter Zers. schm. Chloriert man die Ketosäure in essigsaurer Lsg., so bildet sich die *Tetrachlorketosäure*, $C_6H_3Cl_4O_3N_3 + H_2O$, farblose, durchsichtige Nadeln, die erst im Kristallwasser, dann

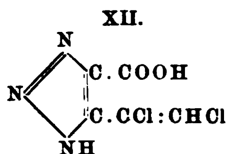
X.



XI.



XII.



bei 167° unter Gasentw. schm. Aus dem Azimidotetrachlorketodihydrobenzol und NaOH entsteht die *Säure*, $C_6Cl_2H_2O_3:N_3H$, farblose, glänzende, nadelförmig zugespitzte Blättchen (aus verd. HNO_3), Smp. 184° unter Zers. *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$, kleine, gelbe, bei 203° unter Zers. schm. Nädelchen. *α β-Dichloräthylenpyrro(a,b)diazolcarbonsäure*, $C_5H_3Cl_2O_2N_3$ (Form. XII), bildet sich aus den beiden beschriebenen Säuren $C_6Cl_2H_2O_3:N_3H$ bei der Oxydation mit CrO_3 oder mit alkalischer Chlorkalklsg. Kleine, weiße, glänzende Nädelchen, Smp. 204 bis 205° unter Zers. *Ag-Salz*, weiß, körnig kristallinisch. In Eisessiglsg. addiert die Säure 2 Atome Cl und liefert die *Säure*, $C_5H_2Cl_4O_2:N_3H$, kleine, farblose Nädelchen (aus Ä.-Bzl.), Smp. 182° unter Zers. *Tr.*

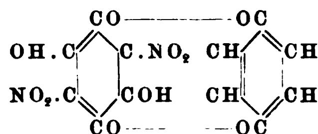
Amand Valeur. Über die volumetrische Bestimmung von Benzochinonen [1]). — Dieses Verfahren beruht darauf, daß Chinon aus einer Mischung von KJ und HCl Jod frei macht: $C_6H_4O_2 + 2HCl + 2KJ = C_6H_6O_2 + 2KCl + J_2$. Das frei gemachte Jod bleibt im überschüssigen JK gelöst und läßt sich dann mit $Na_2S_2O_3$ titrieren. Das Chinon wird zu diesem Zwecke in 95%igem A. gelöst, mit einer salzsauren JK-Lsg., welche mit dem gleichen Vol. 95%igem A. vorher gemischt war, versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert. Durch weitere Versuche zeigt Vf., daß umgekehrt eine kalte wäss. Lsg. von Hydrochinon in $HKCO_3$ durch Jodjodkalium oxydiert wird. Man gelangt hierbei über das Chinhydron zum Chinon, $C_6H_6O + J_2 = C_6H_4O_2 + 2HJ$. *Tr.*

Johannes Thiele und J. Meisenheimer. Über die Addition von Blausäure an Chinon [2]). — Nicht fertige, wohl aber nascierende CNH lagert sich an Chinon an unter Bildung von Dicyanhydrochinon und Hydrochinon, $2C_6H_4O_2 + 2HCN = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_2(CN)_2(OH)_2$. *o-Dicyanhydrochinon*, $C_8H_4O_2N_2 + 2H_2O = C_6H_2(CN)_2(OH)_2 + 2H_2O$, erhält man, wenn man zu der mit H_2SO_4 versetzten alkoh. Lsg. des Chinons konz. CNK-Lsg. bis zum Auftreten der alkalischen Rk. gibt. Alsdann destilliert man nach dem Ansäuern den A. unter vermindertem Druck ab und fällt mit W. das Rk.-Prod. aus. Schwach gelbliche Blättchen (aus W.), durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt, wäss. Lsg. zeigt schwach blaue Fluorescenz. Gegen Alkalien und Säuren ist die Verb. sehr beständig, alkalische Ag-Lsg. wird red. Löst man wasserhaltiges Dicyan-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 58—61. — [2]) Ber. 33, 675—676.

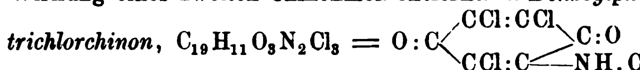
hydrochinon in konz. H_2SO_4 und erwärmt etwa 20 Min. au bade, so erhält man nach dem Verdünnen mit W. das *p-I* $C_8H_5O_4N + 3H_2O = (OH)_2.C_6H_2(CO)_2NH + 3H_2O$, farb Kristalle, die an der Luft rasch gelb werden. Die wäss. L grün, die alkalische Lsg. orange mit intensiv gelbgrüner, farblose Lsg. mit blaugrüner Fluorescenz. Durch mehrstü mit starker HCl wird das Imid in *p-Dioxybenzoësäure* (Sm geführt.

Julius Schmidt. Über die Einwirkung von sal auf Chinon[1]). — Läßt man gasförmige N_2O_3 auf *Chinon* einwirken, so entsteht eine *Verb.* $C_{12}H_6O_{10}N_2$ (nebenstel



die als Additionsprod. von an Chinon aufzufassen ist u den Namen „*Nitranilsäurec*" schlag bringt. Dasselbe bilde schiefwinkelige Prismen, die ab dunkel färben und bei et starker Gasentw. zers.; ll. in A., Aceton, Essigäther, sch Chlf. Alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt. Wäs mit Alkali die Alkalisalze der Nitranilsäure, $C_6H_8N_2K_2$ Analog wirkt C_2H_5ONa in absolut alkoh. Lsg. Neben säurechinon entsteht bei obiger Rk. noch eine, vorläufig no untersuchte *Verb.* $C_5H_9O_6N_3$, sowie Oxalsäure. Die Einw N_2O_3 auf Chinon scheint anders als obige Rk. zu verl aber wegen hierbei eintretender heftiger Explosion nicht werden.

William McPherson und Robert Fischer. Di von α-acylierten Phenylhydrazinen auf Chlorderivate von C Während α-Acylphenylhydrazine mit Benzochinon sich z kondensieren, entstehen bei Chlorderivaten von Chinonen vate, die eine ähnliche Struktur wie die sog. Anilidochinone Trichlorchinon werden bei der Rk. 2 H-Atome durch di Wirkung eines zweiten Chinonmol. entfernt. *α-Benzoylph*



erhält man, wenn *Trichlorchinon* mit *α-Benzoylphenylhy* H_2SO_4 angesäuertem wäss. A. 5 Min. am Rückflußkühler Ziegelrote Kristalle (aus Bzl.), Smp. 158,5°. Beim Lösen i oder bei Einw. von alkoh. KOH wird die Benzoylgruppe ab weitere Einw. führt zu einem dunkelbraunen, kristallinisch bei 198° unter Zers. schm. Die Arbeit enthält ferner *Benzoylphenylhydrazin* über α-Benzoyl-β-acetylphenylhyc chlorchinon gibt mit Benzoylphenylhydrazin dasselbe Prod chinon.

The Clayton Aniline Co., Limited, in Clayton England. Verfahren zur Darstellung substantiver braun [D. R.-P. Nr. 106036][3]). — Durch Erhitzen von *Nitropheno*

[1]) Ber. 33, 3246—3250. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 22
[3]) Patentbl. 21, 11.

chlorimid mit Mineralsäuren (z. B. 50%ige H_2SO_4) auf etwa 100° entstehen wertvolle substantive, braune Farbstoffe. Der aus Nitrophenol erhältliche Farbstoff ist unl. in W., l. in Carbonaten, Sulfiden und Alkalien mit brauner Farbe, ll. in konz. H_2SO_4 mit violettschwarzer Farbe. Die alkalischen Lsgg. färben Baumwolle tiefbraun, besonders waschecht bei Ggw. von Natriumsulfid und nachfolgender Passage durch Kupfervitriol oder Bichromatlsg. Der aus Chinonchlorimid erhaltene Farbstoff besitzt im wesentlichen gleiche Eigenschaften. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Erzeugung der Tannin-, Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 108779][1]). — Im Verfahren des Patents Nr. 103921[2]) wird das Dioxynaphtalin-2,7 und -2,6 und das Resorcin durch deren Monoalkyläther, insbesondere den Monomethyl-, Äthyl- oder Benzyläther ersetzt. Die mit diesen Derivaten erhaltenen Ausfärbungen sind kochender Seifenlsg. gegenüber widerstandsfähiger als die nach dem Hauptpatent erhaltenen Färbungen. *Oett.*

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsprodukten. [D. R.-P. Nr. 114271][3]). — Aus Amidooxycarbonsäuren werden durch geeignete Oxydationsmittel wertvolle, sehr walkechte, für ungebeizte wie präparierte Wolle verwendbare Farbstoffe erhalten, welche sich durch Nachbehandlung mit Beizflüssigkeiten fixieren und in der Nuance vertiefen lassen. Dieselben dürften der Klasse der *Chinonimidfarbstoffe* angehören. So erhält man durch Einblasen von Luft in eine Lsg. von salzsaurer Amidosalicylsäure in verd. NaOH durch zwei Tage unter fleißigem Umrühren, Übersättigen mit HCl, Filtrieren und Auswaschen einen chromierte Wolle tiefbraun färbenden Farbstoff. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade hellbraun gefärbt; mit Bichromat nachbehandelt erhält man ebenfalls ein tiefes Braun. Konz. H_2SO_4 löst mit violetter Farbe. Als Säuren können in Anwendung kommen: Amidooxybenzoësäuren, Amidokresotinsäuren, Amidooxynaphtoësäuren und Diamidosalicylsäure; oxydiert wird in alkalischer Lsg. mit Luft, O, Ammoniumpersulfat oder Superoxyden oder in saurer Lsg., mit z. B. Chloraten. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 109273][4]). — Durch Einw. aromatischer Amine mit freien Amidogruppen auf *1,2-Naphtochinon-4-monosulfosäure* erhält man unter Abspaltung der Amidogruppe *2-Oxy-1,4-naphtochinonderivate*. So erhält man mit Anilin *β-Oxyanilido-α-naphtochinon*, $C_{10}H_5O.O.SO_3K + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_5O.OH.N.C_6H_5 + KHSO_3$. Aus p-Diaminen erhält man den Indophenolen nahestehende Farbstoffe. Von technischem Interesse sind nun die Thiosulfosäuren derartiger Oxyindophenole; man erhält dieselben durch Versetzen einer kalten, wäss., schwach essigsauren, neutralen oder sodaalkalischen Lsg. der Thiosulfosäuren der unsymmetrisch substituierten, eine freie Amidogruppe besitzenden aromatischen p-Diamine oder p-Diaminsulfosäuren mit einer kalten, wäss. Lsg. eines 1,2-naphto-chinon-4-

---

[1]) Patentbl. 21, 431. — [2]) Daselbst 20, 827; vgl. JB. f. 1899, S. 1967. — [3]) Patentbl. 21, 1431. — [4]) Daselbst, S. 493.

sulfosauren Salzes. So erhält man bei Anwendung von p
anilinthiosulfosaurem Natrium fast momentan unter inte
violettfärbung des Reaktionsgemisches das *oxyindophe*
Natrium, welches, mit NaCl ausgefällt, ein blauschwa
violetter, in A. mit rotvioletter Farbe ll. Pulver darste
konz. H_2SO_4 ist grüngelb. Essigsäure fällt die freien
aus ihrer wäss. Lsg. als blaue Pulver, verd. Mineral
liefern sofort rötlich-gelbe Lsgg., welche sich beim Ko
in β-Oxy-α-naphtochinon und die Thiosulfosäure de
p-Diamins zerlegen. Bei Verwendung von p-Amidoäthyl
methyl-benzylanilinthiosulfosäure erhält man *Sulfooxyind*
säuren. Diese sind in W. sll. mit schwärzlich-blauviolett
säure und Alkalien färben diese Lsg. mehr rotviolett
zuerst rotgelb, fällen dann einen feinen dunklen Nieders
schüssiger Säure geht alles mit grüngelber Farbe in Lsg
Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren können als solche direk
oder dann zur Umwandlung in beizenziehende Thiazinfa
dung finden. Sie lassen sich mit Chrombeizen sehr gut u
und dann direkt auf der Faser durch nachfolgendes Där
Chromlacke der entsprechenden beizenziehenden Thiazi
führen.

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesel
beul b. Dresden. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffe
chinon und Derivaten desselben. [D. R.-P. Nr. 11333
Einw. von konz. oder rauchender H_2SO_4 auf *β-Naphto*
oxynaphtalin und *β-Naphtylchinhydron* bei 120 bis 230
Zusatz von Borsäure erhält man ungebeizte Wolle grü
chromierte Wolle oder mit Al, Fe oder Sn gebeizte Fa
bis schwarzen Tönen anfärbende Farbstoffe. Je nach der
Konz. der H_2SO_4, Operationsdauer usw. werden versch
erzielt.

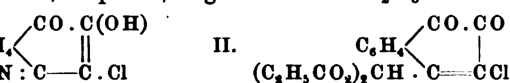
Julius Schmidt. Über die Einwirkung von Stic
α-Naphtochinon — eine neue Bildungsweise von Hydri
— Vf. ließ auf fein gepulvertes *α-Naphtochinon* flüssiges
kälte reagieren. Hierbei trat Lsg. des Chinons ein, und
Tagen hatten sich dunkelrote, derbe Kristalle von *αγ-*
nitrosit, $C_9H_4O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2.C.N_2O_3$, gebildet, i
gliedrige C-Ring in einen fünfgliedrigen umgewandelt i
hydrindennitrosit schm. bei 160° unter vorherigem Sinte
Gasentw. und ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr wl.
bewahren spaltet die Verb. N_2O_3 ab, gibt die Lieberman
und löst sich in Alkalien mit intensiv roter Farbe. E
W. geht das Nitrosit in *Anhydrobisdiketohydrinden* (rhom
Smp. 206 bis 208°) über. Behandelt man das Nitrosit
wöhnlicher Temperatur, so erhält man neben Stickoxy
hydrinden (Smp. 129 bis 131° unter Zers.), sowie A
hydrinden. Erhitzt man das Diketohydrindennitrosit a

[1]) Patentbl. 21, 1145. — [2]) Ber. 33, 543—547.

eben Stickoxyden das bei 128° schm. Phtalsäureanhydrid, s $\alpha\gamma$-Diketohydrinden weiter zers. *Tr.*

h. Über malonesterartige Derivate der halogenierten e[1]). — Beschrieben sind in dieser Arbeit folgende Verbb.:

β-naphtochinon, $C_{10}H_4O_2BrCl = C_6H_4\langle{}^{CO—CH}_{CBr:CCl}$, er-nw. von Br auf die Lsg. des Monochlor-β-naphtochinons ldglänzende, bei 181,5° schm. Blättchen. Hieraus bildet Anilinlsg. das *3-Chlor-2-oxy-α-naphtochinonanilid*,), tiefbraune, goldglänzende Nädelchen, Smp. 250 bis -chlor-β-naphtochinon gab mit Acetylaceton und C_2H_5ONa *htochinonacetylaceton.* Auf Dichlor-β-naphtochinon wirkt Bildung von *3-Chlor-4-äthoxy-β-naphtochinon* (Smp. 149°) *aphtochinon-4-malonester*, $C_{17}H_{15}O_6Cl$ (II), wird aus Di-inon und Natriummalonester gewonnen, rotgelbe, pris-lchen, Smp. 97°, Lsg. wird durch C_2H_5ONa tiefblau.

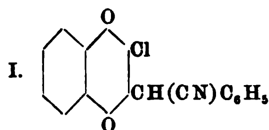


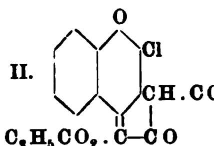
$H_{14}O_6NaCl$, blauschwarze, glänzende Nadeln, *Baryumsalz*, , schokoladenbraunes Pulver. *3-Chlor-β-naphtochinon-* $C_{16}H_{13}O_5Cl$, rote, glänzende Nädelchen (aus Eisessig), lilsg. grün. *3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetylaceton*, d aus Dichlor-β-naphtochinon oder α-Brom-β-chlor-β-wie aus Monochlor-β-naphtochinon und Acetylaceton in Na erhalten. Rote, glänzende Nadeln, Smp. 217 bis *-naphtochinon-4-benzoylaceton*, $C_{20}H_{13}O_4Cl$, dunkelrote isessig), Smp. 195°, dunkelgrüne Alkalilsg. *3-Chlor-β-benzoylessigsäuremethylester*, $C_{20}H_{13}O_5Cl$, ziegelrotes, es, bei 173° schm. Pulver. *3-Chlor-β-naphtochinon-4-* $H_{15}O_7Cl$, orangerote Blättchen, Smp. 127,5°. *3-Chlor--desoxybenzoin*, $C_{24}H_{15}O_3Cl$, goldgelbe Nädelchen, Smp. *-β-naphtochinon-4-acetylaceton*, $C_{15}H_{11}O_4Br$, tiefrote, , Smp. 212°. *Tr.*

Über Malonesterderivate des 2,3-Dichlor-α-naphto-handelt sich in dieser Arbeit hauptsächlich um Ab-*3-Dichlor-α-naphtochinons*, das neben geringen Mengen n. isomeren Verb. $C_{10}H_4O_2Cl_2$ (rote Nädelchen) aus Di-m bereitet wurde. *Chlornaphtochinonmalonsäurediäthyl-* $= C_{10}H_4O_2Cl.CH.(COOC_2H_5)_2$, erhält man aus dem chlornaphtochinon (siehe oben) und Natriummalonester rnig-kristallinisches, bei 86° schm., durch C_2H_5ONa blau ver. *Chlor-α-naphtochinonbenzylcyanid*, $C_{18}H_{10}O_2NCl$ (I), 3-Dichlor-α-naphtochinon (Smp. 192°) und Natrium-lbliche, kurze Säulchen, Smp. 184°. Aus 2,3-Dichlor-d Natriumacetessigester entsteht *Chlor-α-naphtochinon-ester*, $C_{16}H_{13}O_5Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(COCH_3).COOC_2H_5$,

12—2418. — [2]) Daselbst, S. 2402—2411.

gelbe, stark lichtbrechende, bei 106 bis 107° schm. Krist dunkelviolette Nädelchen. *Acetonyl-α-naphtochinonessig* $C_{17}H_{16}O_5 = C_{10}H_4O_2(CH_2.COOC_2H_5)(CH_2COCH_3)$, fin Mutterlauge bei der Reinigung des Chlornaphtochinonacet bildet granatrote Nädelchen mit grünem Oberflächenschim bis 155°. Aus Natriumbenzoylessigsäuremethylester und naphtochinon entsteht *Chlor-α-naphtochinonbenzoylessigs* $C_{20}H_{13}O_5Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(COC_6H_5)(COOCH_3)$, g pulver, das nicht scharf bei 172 bis 173° schm.



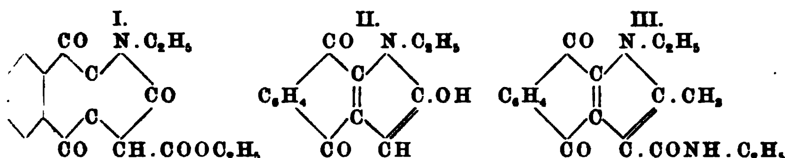


Aus Natriumacetylaceton und 2,3-Dichlor-α-naphtochinon *α-naphtochinonacetylaceton*, $C_{15}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_4O_2Cl.$ gelbe, bei 131 bis 132° schm. Kristallblätter. Aus Chlor-α acetessigester (Smp. 106 bis 107°) und Natriumacetylace *Methylacetylnaphtindenchinoncarbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{16}$ $(C_8H)(COOC_2H_5)(CH_3)(COCH_3)$, granatrote, feine Nade Natriumbenzoylaceton liefert mit 2,3-Dichlornaphtochino *naphtochinonbenzoylaceton*, $C_{20}H_{13}O_4Cl$, gelbe, dicke Taf Natriumoxalessigester gibt mit Dichlor-α-naphtochinon *naphtochinonoxalessigsäurediäthylester*, $C_{18}H_{15}O_7Cl$, gelbe 117 bis 118°. Aus Dichlor-α-naphtochinon und Monona carbonsäureester erhält man *Anhydrochlor-α-naphtochinon säurediäthylester*, $C_{19}H_{15}O_6Cl$ (II), mattgelbes Pulver, Smp Dichlor-α-naphtochinon gibt mit Natriumdihydroresorcin *chinondihydroresorcin*, $C_{16}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(COC$ liche, bei 258° schm. Flitter. Aus Dichlor-α-naphtochinon phenylmethylpyrazolon erhält man *α-Naphtochinonbisph azolon*, $C_{30}H_{22}O_4N_4$, hellblutrote Flitterchen, die bei 291 Aufschäumen schm. Der Schluß der Arbeit enthält e messungen.

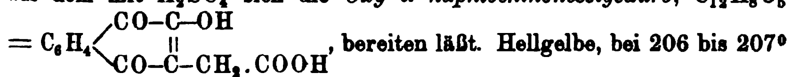
C. Liebermann. Über die malonesterartigen De brom-α-naphtochinons [1]). — Diese Arbeit befaßt sich hau Abkömmlingen des 2,3-α-Bromnaphtochinons. *Salze des tindolinonchinoncarbonsäureäthylesters* (I). *Äthylaminsalz* $.(C_2H_5NH_2)$, tiefdunkelblaue, flächenreiche, glänzende Pri $C_{17}H_{14}O_5NNa$, blaurote Nadeln, *Cu-Salz*, $(C_{17}H_{14}O_5N)_2Cu$ nische Flocken. Bei früherer [2]) Darst. des Äthylnaphtin carbonsäureesters waren als Nebenprod. rote Prismen er die jetzt als *α-Bromnaphtochinonäthylacetamid*, $C_{14}H_{12}O$ $(CO)_2C_2Br.CH_2CONHC_2H_5$, erkannt sind. Kocht man den dolinonchinoncarbonsäureester mit 20 Proz. NaOH so lan gesäuerte Fl. rein blau bleibt, so resultiert das indigoähn

[1]) Ber. 33, 566—578. — [2]) Ber. 32, 920; vgl. JB. f. 18

naphtindolchinon, $C_{14}H_{11}O_3N$ (II); l. in konz. H_2SO_4, durch W. wieder fällbar, l. in Alkalien.



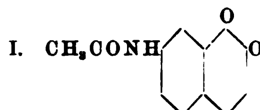
Aus Brom-α-naphtochinonmalonester und Benzylamin erhält man zunächst ein schwer l. Benzylaminsalz, dieses gibt mit Soda das Na-Salz, und hieraus gewinnt man mit Säure den *Benzyloxy-α-naphtindolchinoncarbonsäureäthylester*, $C_{22}H_{17}O_5N$, gelbe, seideglänzende Nadeln. Hieraus entsteht beim Kochen mit 2 bis 3%iger NaOH ein blauer, indigoähnlicher Niederschlag von *Benzyloxy-α-naphtindolchinon*, $C_{19}H_{13}O_3N$. Läßt man Bromnaphtochinonacetessigester mit 33%iger alkoh. Äthylaminlsg. einen Tag stehen, so erhält man dunkelstahlblaue, glänzende Nadeln von *Äthylmethylnaphtindolchinoncarbonsäureäthylamid*, $C_{18}H_{18}O_3N_2$ (III). Schüttelt man Bromnaphtochinonmalonester mit 10%iger KOH, so kann man nach längerem Stehen mit A. ein gelbrotes Kaliumsalz abscheiden, aus dem mit H_2SO_4 sich die *Oxy-α-naphtochinonessigsäure*, $C_{12}H_8O_5$

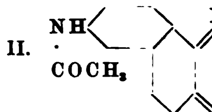


, bereiten läßt. Hellgelbe, bei 206 bis 207° schm. Blättchen (aus W.). *Natriumsalz*, $C_{12}H_6O_5Na_2$, *Äthylaminsalz*, $C_{12}H_8O_5(NH_2C_2H_5)_2$, roter, kristallinischer Niederschlag, *Bleisalz*, $C_{12}H_6O_5Pb$, ziegelrotes, kristallinisches Pulver, *Methylester*, $C_{13}H_{10}O_5$, hellgelbliche, bei 144 bis 145° schm. Nadeln, Pb-Salz des Esters, $C_{26}H_{18}O_{10}Pb$. Schüttelt man den in wenig heißem A. gelösten Bromnaphtochinonacetessigester nach dem Abkühlen der Lsg. mit dem 1 bis 1½fachen Vol. konz. KOH und läßt dann die Lsg. in auf 0° abgekühlte, mit Eisstücken versetzte 15%ige H_2SO_4 unter gutem Rühren einfließen, so erhält man einen pulvrigen, gelben Niederschlag, der, mit A. von einer Beimengung befreit, unscharf bei 134° schm. Diese neue *Verb.*, $C_{13}H_9O_3Br$, besitzt sauren oder Phenolcharakter und löst sich in NH_3, sowie Alkalicarbonaten mit grüner Fluorescenz. Vf. erhielt, als er Chlor-α-naphtochinonacetessigester mit Alkali behandelte, eine ganz ähnliche fluorescierende Verb. Wird die Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ mit A. und H_2SO_4 ½ Stde. erhitzt, so verschwindet die Fluorescenz und man erhält den *Monoäthylester* der vorigen Verb. $C_{13}H_8(C_2H_5)O_3Br$, farblose Blättchen, Smp. 180°. Der analog dargestellte *Methyläther*, $C_{14}H_{11}O_3Br + ½ C_6H_6$, wird aus Bzl. in kleinen, hellgelblichen, bei 158° schm. Prismen erhalten. Zum *α-Naphtochinondimalonsäureäthylester*, $C_{24}H_{26}O_{10} = C_6H_4(CO)_2C_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2$, kommt man, wenn man die Komponenten 20 bis 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken läßt. Es werden dann im Dibromnaphtochinon beide Bromatome ersetzt. Gelbe Kristalle (aus Bzl., Ligroin), Smp. 98°. Hieraus entsteht bei Einw. von C_2H_5ONa der *α-Naphtochinonisoindondicarbonsäureester*, $C_{19}H_{16}O_7$, dunkelgrüne Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer. *Acetonyl-α-naphtochinonessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_2(CH_2COCH_3)(CH_2COOC_2H_5)$,

bildet sich, wenn man Dibromnaphtochinon, Acetessigester über Nacht stehen läßt. Prächtige rote Nadeln, Smp. 1

F. Kehrmann und H. Wolff. Über 7-Acetamino-β- — Das genannte Chinon wurde, vom *2,7-Aminonaphtol* gestellt und durch einige Derivate charakterisiert. Die E säureanhydrid in Ggw. von CH_3COONa auf 2,7-Amin zum *2,7-Acetaminonaphtol*, $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_6(OH$ farblose, glänzende, bei 220° schm. Blättchen. Die hie handlung mit NOONa und H_2SO_4 gebildete *Nitrosover* $= C_{10}H_5(NOH)(O)(NH.COCH_3)$, gelbrote Blätter, die zers., gibt, mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. red., das *Acetyldiamin* $(OH)(NH_2)(NHCOCH_3)$. Die vom Reduktionsprod. d abgesaugte Sn-haltige Mutterlauge enthält ziemlich viel d entstandenes *Diaminonaphtol*, dessen *Chlorhydrat* farblos Letzteres liefert bei der Acetylierung ein kristallinisches T das durch Lösen in verd. NaOH und Ansäuern mit H_2 *acetamino-2-naphtol*, $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_5(OH)(NH.C$ geht. Farblose, bei 226° schm. Nadeln. In H_2SO_4-Ls liefert Monoacetyldiaminonaphtol das in glänzenden, fast sc kristallisierende *7-Acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{12}H_9O_3$ 224° unter Zers. Fügt man zu der alkoh. Lsg. des Chi resultiert ein braunroter, mikrokristallinischer Niedersch *amino-4-anilino-β-naphtochinon*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, Smp. 280°





9-Acetaminonaphtophenazin, $C_{18}H_{13}ON_3$ (II) entsteht, we in A. suspendierten Chinon etwas verd. H_2SO_4 und d wäss. Lsg. von o-Phenylendiaminchlorhydrat gibt. Gelbe, Nädelchen. In konz. H_2SO_4-Lsg. tritt durch wenig W. und man gelangt zum *9-Aminonaphtophenazin*, $C_{16}H_{1}$ glänzende Nädelchen, Smp. 232°.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsh fahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der [D. R.-P. Nr. 106029][3]). — Man trägt die nach Paten erhaltene Leukoverb. in rauchende H_2SO_4 von 23 Proz. hitzt das Gemisch durch 2 Stdn. auf etwa 100° C. Die Sc viel Eis gegossen und die blaue Lsg. mit NaCl ausge blaue Farbstoff zeigt folgende Rkk.: Aussehen: indigobla in W. blau, Lsg. in H_2SO_4 von 66° Bé gelb, Lsg. in Na ein Überschuß scheidet den Farbstoff aus, Erhitzen mit säuren fuchsinrot. Durch Reduktionsmittel (Zinnsalz und Natriumhydrosulfit) entsteht die zugehörige, in grauen N sierende Leukoverb., welche Wolle ebenfalls rein blau a

[1]) Ber. 33, 1538—1542. — [2]) Patentbl. 21, 10. — [3]) D JB. f. 1899, S. 1976.

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-
rstellung einer Sulfosäure des Naphtazarins. [D. R.-P.
– Durch 1/2 stündiges Kochen des nach Patent Nr. 106029 [2])
blauen Farbstoffs mit verd. Mineralsäuren erhält man eine
Naphtazarins. Die zuerst blaue Lsg. wird fuchsinrot. Durch
ulfosäure in kleinen Nadeln ausgefällt. Der neue Farb-
unrotes Pulver, der sich in W. fuchsinrot, in NaOH blau,
ttrot löst, ungebeizte Wolle in saurem Bade in braun-
anfärbt. Durch Nachchromieren (mit $Na_2Cr_2O_7$) werden
Färbungen tief schwarz. *Oett.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.
Darstellung eines grünen Farbstoffs der Naphtalinreihe.
8414] [3]). — Durch Erhitzen des im Verfahren des Patents
eschriebenen, in W. ll. blauen Farbstoffs mit aromatischen
ell bei Ggw. von deren Salzen erhält man grüne, wasser-
welche durch Sulfieren in grüne wasserl. Körper über-
So erhält man durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem
Eisessig in prachtvollen, langen, metallglänzenden Nadeln
n, in W. unl. Farbstoff, welcher durch Sulfieren mit konz.
gebeizte Wolle in saurem Bade echt grün färbenden Farb-
Sulfosäuren der mit anderen aromatischen Aminen dar-
n Farbstoffe haben ähnliche Eigenschaften, sind aber
l. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Ver-
stellung eines blauen Farbstoffs der Naphtalinreihe",
415 [5]), erhält man durch Erhitzen des blauen Farbstoffs
106029 [4]) mit den Salzen aromatischer Amine allein,
inchlorhydrat blaue, in W. schwer l., durch gute Licht-
ichnete Farbstoffe. So bildet der mit salzsaurem Anilin
e Farbstoff ein braunes, metallglänzendes Pulver, schwer
, l. mit violettblauer Farbe in warmem W., in konz.
n NaOH blau, in A. violett und in Anilin blau l. Un-
ird in saurem Bade blau angefärbt. Die durch Kochen des
tents Nr. 106029 mit salzsaurem o- oder p-Toluidin usw.
toffe sind dem oben beschriebenen sehr ähnlich. *Oett.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-
ellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden
s. [D. R.-P. Nr. 108551] [6]). — Durch Oxydation der
s Patents Nr. 101371 [7]) beschriebenen Leukoverb. des
chenprod. in alkalischer Lsg. geht dieses wieder leicht in
d. selbst über, so daß dasselbe auf diese Weise leicht
wird. Das in blauen Nadeln kristallisierende, in kaltem
tronsalz des Zwischenprod. liefert mit verd. Mineral-
rin, mit organischen Säuren aber das metallglänzende
lbst. Dieses färbt in seiner Bisulfitverb. auf gebeizter
Wolle, die später nachchromiert wird, tief grün-

21, 135. — [2]) Daselbst, S. 10; vgl. vorstehendes Referat.
, 361. — [4]) Daselbst, S. 10; vgl. vorangehendes Referat.
, 361. — [6]) Daselbst, S. 398. — [7]) Daselbst 20, 114; vgl.
6.

schwarze Färbungen von großer Echtheit. Das Zwischenprod. ist sehr reaktionsfähig und kann zur Darst. anderer Farbstoffe dienen. *Ott.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenprodukts. [D. R.-P. Nr. 108552][1]). — Durch Kochen des im Patent Nr. 101372[2]) beschriebenen Oxydationsprod. des *Naphtazarinzwischenprod.* mit organischen Säuren erhält man das Zwischenprod. selbst, welches mit dem im vorstehenden Patent erhaltenen und beschriebenen Zwischenprod. des Naphtazarins identisch ist. *Ott.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Abscheidung des bei der Darstellung des Naphtazarins entstehenden Zwischenprodukts. [D. R.-P. Nr. 111683][3]). — Das bei der Darst. des *Naphtazarins* auftretende Zwischenprod. kann leicht abgeschieden werden durch Versetzen der durch Eingießen der Schmelze in Eiswasser erhältlichen Lsg. mit $ZnCl_2$. Die erhaltene Chlorzinkverb. (ein dunkelviolettes Pulver) wird bei anhaltendem Waschen mit W. oder schnell beim Erwärmen mit W. zerlegt. Das Naphtazarinzwischenprod. stellt dunkelviolette, glänzende, in W. mit blauvioletter Farbe schwer l. Kriställchen dar. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelbrot, in verd. H_2SO_4 rein blau; letztere wird beim Kochen zufolge der Naphtazarinbildung rot. Das isolierte Zwischenprod. ist wertvoll für die Herstellung von Farbstoffen. Durch Schmelzen mit Schwefelalkalien erhält man einen violettblauen, durch Einw. von Oleum einen blauen Farbstoff. *Ott.*

G. F. Jaubert. Das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins[4]). — Das *Naphtopurpurin* oder Trioxy-α-naphtochinon, $C_{10}H_6O_5$ (nebenstehende Formel), läßt sich leicht darstellen, wenn man ein inniges Gemisch von Naphtazarin und MnO_2 mit konz. H_2SO_4 behandelt. Die Oxydation ist dann erreicht, wenn die mit W. verd. und mit NH_3 gesättigte Rk.-Fl. sich fuchsinrot färbt. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man das Rk.-Prod. auf Eis, filtriert dann den voluminösen roten Niederschlag und reinigt ihn entweder durch Umkristallisieren aus Eisessig oder durch Sublimation. Nach dem letzten Verfahren, welches aber große Verluste bedingt, erhält man das Naphtopurpurin in Form braunroter Nadeln, die aus heißem W. sich umkristallisieren lassen. In A. und Essigsäure löst es sich mit kirschroter Farbe, Alkalien und NH_3 geben eine fuchsinrote Lsg. und Kalialaun eine carminrote Färbung. Die wäss. Lsg. des Naphtopurpurins wird durch Zn-Staub entfärbt, wahrscheinlich unter Bildung von Pentaoxynaphtalin. *Tr.*

CO OH
OH
CO OH

C. Manuelli. Über Lapachonon[5]). — Vf. hat am *Lapachonon*, $C_{16}H_{16}O_2$, dessen Gewinnung schon früher[6]) beschrieben ist, das Verhalten gegen Mineralsäuren untersucht. H_2SO_4, HCl, HBr, HJ polymerisieren das Lapachonon, und man erhält, wenn die Rk. in der Wärme ausgeführt wird, ein bei 257° schm. *Polymeres*, während beim Arbeiten in der Kälte außer dem genannten Prod. noch ein bei 164° schm. *Poly-*

[1]) Patentbl. 21, 399. — [2]) Daselbst 20, 114; vgl. JB. f. 1899, S. 1976. — [3]) Patentbl. 21, 904. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 23, 55—57. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 102—107. — [6]) Daselbst [5] 4, II, 250; vgl. JB. f. 1895, S. 2120.

meres entsteht. Außerdem tritt noch in sehr geringer Menge eine blaue, in den üblichen Lösungsmitteln sll. Substanz auf. Fügt man zur konz. Lsg. des Lapachonons in Eisessig einige Tropfen H_2SO_4 (66°) und erwärmt leicht, so färbt sich die Fl. grün und weiße, glänzende Kristalle der *Verb.* $(C_{16}H_{16}O_2)_2$ scheiden sich ab. Dieselben schm. nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 257°. Bei Wasserbadwärme ist die genannte Rk. in 1 Stde., in der Kälte erst nach 24 Stdn. beendet. Die Spaltung des Polymeren in 2 Moll. Lapachonon gelang dem Vf. nicht. Zu demselben bei 257° schm. Polymeren kommt man, wenn man pulverisiertes Lapachonon mit 50%iger H_2SO_4 oder konz. HBr zwei Monate bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln stehen läßt. Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn man CH_3COCl auf Lapachonon oder HCl-Gas auf die Lsg. der Verb. in Eisessig einwirken läßt oder Lapachonon mit HJ (1,7) erhitzt. Als Vf. das Lapachonon mit HJ (1,7) und P im Rohr auf 200 bis 220° erhitzte, resultierte ein *fester*, bei 128° schm. *Kohlenwasserstoff*. Wird Lapachonon mit PCl_5 leicht erhitzt, so entstehen neben dem bei 108° schm. *Dichlorlapachonon* die beiden Polymeren vom Smp. 257 bzw. 164°, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure sich trennen lassen. Das bei 164° schm. *Polymere*, $(C_{16}H_{16}O_2)_2$, ist ll. in Ä., Bzl., Essigsäure, wl. in A. und Aceton. Läßt man auf die Lsg. des Lapachonons in Chlf., Eisessig oder A. unter Kühlung (Wasserkühlung bzw. Abkühlen auf 0 oder — 10°) HCl-Gas einwirken, so werden beide Polymere (Smp. 257 bzw. 164°) gebildet. *Tr.*

C. Manuelli. Über Lapachonon[1]). — Läßt man Brom auf die Lsg. von Lapachonon in Eisessig in der Kälte einwirken, so resultiert ein Gemisch, in dem $C_{16}H_{15}O_2Br$ vorherrscht. Die Einw. von Br auf in W. suspendiertes Lapachonon liefert ausschließlich das Prod. $C_{15}H_{15}BrO_4$. Das Rk.-Prod., welches nach der ersten Darst. beim Eingießen der Eisessiglsg. in W. sich abscheidet, wurde noch feucht mit sd. A. behandelt und das aus dem Filtrat neben viel Harz abgeschiedene kristallinische Prod., welches aus rein weißen und aus gelben Kristallen besteht, getrennt. Die weißen Kristalle (aus A.) schm. bei 126°, sind in Essigsäure wl. und entsprechen einem *Monobromlapachonon*, $C_{16}H_{15}O_2Br$. Leitet man mit Br-Dämpfen beladene Luft in eine wäss. Suspension von Lapachonon ein und löst das Rk.-Prod. in möglichst wenig absolutem A., so erhält man gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus 98%igem A. citronengelbe Prismen vom Smp. 140° bilden, in fast allen organischen Lösungsmitteln sich lösen und ein Oxydations- und Bromierungsprod. des Lapachonons darstellen. Diese *Verb.* $C_{15}H_{15}BrO_4$ enthält 1 C weniger als Lapachonon, das als CO_2 abgespalten ist. Mit Essigsäureanhydrid gibt genannte Verb. ein *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{19}BrO_6$, gelbe, bei 132° schm. Flitter. In Eisessiglsg. liefert die Verb. $C_{15}H_{15}BrO_4$ beim Erwärmen mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_3Br.N_2H.C_6H_5$, Kristalle (aus Benzin), die nicht schm., aber gegen 150° sich schwärzen und ll. sind in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ein *Monoxim*, $C_{15}H_{15}O_3Br.NOH$, bildet sich bei der Einw. von NH_2OH auf die methylalkoh. Lsg. oben genannter Verb. Kleine, rote Kristalle, die bei 140° sich schwärzen. *Tr.*

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 314—318.

Christian Deichler in Nieder-Ingelheim a. Rh. Darstellung von Additionsprodukten von Anthrachinon, chinon, sowie deren Derivaten mit Phenolen. [D. R.-P. — Chinone mit kondensierten Kernen, sowie deren Deriv Phenolen unter bestimmten Bedingungen Additionsprodd Derivaten des Anthrachinons dargestellten Kondensationsp sich in alkalischer Lsg. an der Luft unter Ausscheiden e Körpers. Die Verbb. mit Phenanthrenchinon zeigen diese nicht. Dargestellt wurden: *Phenol* + *Phenanthrenchinon*, fa Smp. 204°. *Resorcin* + *Phenanthrenchinon*, gelbe Krista *α-Naphtol* + *Phenanthrenchinon*, Smp. 124°. *α-Nitroanth sorcin*, Smp. 194°. *α-Nitroanthrachinon* + *Pyrogallol*, Sm

Christian Deichler in Nieder-Ingelheim a. Rh. Herstellung von Farbstoffen durch Kondensation von An Anthrachinonderivaten mit Resorcin. [D. R.-P. Nr. 10883 Zusammenschmelzen von Anthrachinon oder einem De (Oxyanthrachinon, Dinitroanthrachinon, Nitroalizarin u. orcin bei Ggw. eines wasserentziehenden Kondensatio wässertes $ZnCl_2$, Natriumacetat, Ätzalkali od. dgl.; bei schon mit H_2SO_4 Farbstoffe bildenden Derivaten, wie den kann man auch konz. H_2SO_4 verwenden) erhält man j gewendeten mol. Mengen zwei Reihen von Farbstoffen, we ihre verschiedenen Eigenschaften leicht voneinander tren *rote Farbstoff* (1 Mol. *Anthrachinon* bzw. Anthrachinonder *Resorcin*) zeigt in allen Fällen sehr ähnliche Eigenscha Alkali, NH_3, wl. in heißem W., ll. in Ä., Bzl. und Aceto konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, aus welcher Lsg. er durch oder Verdünnen der Säure unverändert wieder ausfällt leicht sublimierbar. Er färbt aus allen Derivaten in sau rot bis scharlachrot. Die *braunen Farbstoffe* (aus 1 Mol bzw. Antrachinonderivat und *2 Moll. Resorcin*) sind sämt und fallen durch Säuren aus dieser Lsg. wieder aus. gebeizte Wolle und Seide direkt, und zwar aus saurem Ba aus Anthrachinon hellgelb bis mattorange, aus Mononit lachsfarben bis rotbraun, aus Dinitroanthrachinon lachsfar braun, aus Amidoantrachinon violettbraun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in fahren zur Darstellung von Bromderivaten des Anthrachi Nr. 107721][3]). — Durch Einw. von Br auf *Anthrachinon* H_2SO_4 erhält man zwei verschiedene, durch heißes Nitrobe bare *Bromderivate* des Anthrachinons, welche nach Paten zur Darst. von Wollfarbstoffen Verwendung finden sollen

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in fahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe reihe. [D. R.-P. Nr. 107730][5]). — Durch Kondensation Nr. 107721[6]) beschriebenen Bromderivate des Anthrachino

[1]) Patentbl. 21, 523. — [2]) Daselbst, S. 447. — [3]) Das [4]) Daselbst, S. 445; vgl. nachstehendes Referat. — [5]) Paten [6]) Daselbst, S. 432; vgl. vorstehendes Referat.

inen (zweckmäßig bei der Siedetemperatur des betreffen-
Behandeln mit Sulfierungsmitteln erhält man violette bis
toffe von hervorragender Echtheit. *Bromanthrachinon A*
Bromanthrachinon B (je nach der Dauer der Rk.) gelb-
rüne Farbstoffe. So erhält man durch Kondensation von
on B und p-Toluidin einen in heißem Anilin und Pyridin
'arbe l. Farbstoff, der sich aus Pyridin in kleinen, dunkel
allen abscheidet. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb und
hitzen in Grün um. Die durch Sulfierung des so er-
ewonnene Sulfosäure färbt gebeizte und ungebeizte Wolle
elbgrünen Tönen an. *Oett.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-
tellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitro-
). R.-P. Nr. 109613][1]). — Durch Erhitzen von *1,5-Di-*
n mit rauchender H_2SO_4, Borsäure und einem geeigneten
(wie S) durch 2 bis $2^1/_2$ Stdn. auf 120 bis 130° erhält
ltem W. wenig, in heißem W. ll. Farbstoff. Derselbe ist
mit gelber, in NH_3, NaOH, Anilin mit rein blauer, in
in HCl mit braungelber Farbe l. Die Färbungen sind
)ie der 1,5-Verb. isomeren Dinitroanthrachinone geben
'arbstoffe, welche aber nicht so rein färben. Statt der
none können auch deren partielle Reduktionsprodd. ver-
deren Darstellung im Patent Nr. 76262 [2]) beschrieben
Oett.

e vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
)arstellung von Derivaten des 1,8- und 1,5-Dinitro-
D. R.-P. Nr. 113676][3]). — *Dinitroanthrachinon* wird
t und Monohydrat bis auf 180° erhitzt, bis eine Probe
3° Bé klar l. ist. Die auf Eis gegossene Reaktionsmasse
gelbes, N-haltiges, dagegen S-freies Pulver. Die Prodd.
von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

briken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-
ellung von Halogenderivaten des α-Amidoanthrachinons.
048][4]). — *α-Monoamidoanthrachinon* wird durch Einw.
n Halogenderivate übergeführt, welche durch Behand-
minen in grüne bis blaue Farbstoffe übergehen. Die-
h größere Lichtechtheit und klarere Nuancen vor den
04901 [5]) dargestellten Farbstoffen ausgezeichnet. Ganz
h auch die Alphylderivate des o-Amidoanthrachinons
e überführen. Das Verfahren zur Darst. dieser Halogen-
d. ist dem des Patents Nr. 104901 analog. Der Ein-
s erfolgt leicht und glatt. *Oett.*

nilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-
llung von Halogenderivaten aus Monoamidoanthrachinon-
[D. R.-P. Nr. 114262][6]). — Durch Behandeln der von
nen *αβ-Nitroanthrachinonmonosulfosäuren* mit Reduk-

21, 580. — [2]) Daselbst 15, 702; vgl. JB. f. 1894, S. 1713. —
12. — [4]) Daselbst, S. 1561. — [5]) Daselbst 20, 773; vgl. JB.
— [6]) Patentbl. 21, 1478.

tionsmitteln, z. B. S-Alkalien, erhält man die entspre anthrachinonmonosulfosäuren, welche durch Einw. von Ha *substituierte Amidoanthrachinonsulfosäuren* liefern, die Farbstoffcharakter haben, indem sie auf Wolle rote u liefern, als auch in verschiedener Richtung als Ausgangs neuer wertvoller Farbstoffe dienen. So erhält man dur bei 70 bis 80° auf α-Amidoanthrachinonmonosulfosäu *amidoanthrachinonsulfosäure*, ll. in W. mit gelbroter Far NaOH nicht verändert wird, wl. in A. mit rötlich-gelb Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit rötlich-gelber Farbe. Aus de durch Cl werden Prodd. von ganz ähnlichen Eigenschafte

Société anonyme des matières colorante chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur U substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthrac [D. R.-P. Nr. 108837][1]). — Durch Einw. von heißer Dialkylamidobenzoylbenzoësäuren werden unter Abspal *alkylamidoanthrachinone* erhalten. Das auf diese Weis amidobenzoylbenzoësäure erhaltene *Dimethylamidoanthra* schöne rote Nadeln, Smp. 181°, wl. in kaltem, ll. in he mit rötlich-gelber, in aromatischen Kohlenstoffverbb. mit ins Grünlichgelbe spielender Farbe, äußerst wl. in W., do Ausfärbungen. Durch Zusatz einiger Tropfen einer alkoh angesäuertem, kochendem W. schlägt sich der Farbstoff in äußerst feiner Form nieder, derart, daß ungebeizte W diesem Augenblick eintaucht, das Färbebad erschöpft u hell orangefarbener Nuance färbt. Die Lsg. in konz. H_2 gelb, durch Verdünnung wird ein roter Niederschlag *amidoanthrachinon* (aus Diäthylamidobenzoylbenzoësäu schöne rote Nadeln, Smp. 162°. Es ist in seinen Löslichk und Färbeeigenschaften dem Dimethylamidoanthrachin zeigt aber durchweg mehr rote Lsgg. und mehr rote kaltem A. ist es etwas leichter l.

Société anonyme des matières colorante chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur U substituierten Amidobenzylbenzoësäuren in substituier chinone. [D. R.-P. Nr. 112297][2]). — Durch Erhitze bzw. Diacetylamidobenzylbenzoësäure (aus den entsprec amidobenzoylbenzoësäuren durch Reduktion) mit kon man Körper, welche die Eigentümlichkeiten der Anth und durch beliebige Oxydationsmittel in entsprechend umgewandelt werden. So erhält man aus Dimethylam säure (Smp. 173°) durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 au in W. und Oxydieren mit $FeCl_3$ einen sehr voluminös schlag, welcher aus kleinen roten Kristallen, *Dimethylan* (Smp. 180°), besteht, dessen chemische Färbeeigensch Nr. 108837[3]) beschrieben worden sind. Wird die Dime benzoësäure durch die entsprechende Diäthylverb. erse

---

[1]) Patentbl. 21, 447. — [2]) Daselbst, S. 991. — [3]) Das vorstehendes Referat.

dem genannten Patent beschriebene *Diäthylamidoanthra-* deln, Smp. 162°. *Oett.*

erin. Darstellung von Dialkylamidodichloranthrachi-e *Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure* (nebenstehende Vf., als er die dichlorierte Di-zoylbenzoësäure mit Zn-Grana-d., nach dem Abfiltrieren von kstand mit Na_2CO_3 behandelte mit Essigsäure oder Weinsäure

$CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$, COOH, Cl, Cl

lbe bildet ein weißes, aus Methylalkohol nur schwierig s Prod., Smp. 233°. In analoger Weise läßt sich die *Di-lobenzylbenzoësäure* bereiten, doch tut man gut, bei der Ausgangsmaterial in Eisessig zu lösen. Weiße, bei 237° aus Methylalkohol). Erhitzt man die Dichlordimethyl-zoësäure mit konz. H_2SO_4 (66°), so bildet sich erst ein *amidoketohydroanthracen,* $C_6H_2Cl_2<{CH_2 \atop CO}>C_6H_3N(CH_3)_2$, H_2SO_4 unter SO_2-Entw. zu dem *Dichlordimethylamido-* $_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3N(CH_3)_2$, oxydiert wird. Zu diesem man obige Säure mit H_2SO_4 2½ bis 3 Stdn. auf 92° n das durch Eingießen in W. erhaltene Rohprod. durch n aus Bzl. Bronzerote Nadeln, Smp. 188°. *Dichlordiäthyl-on,* $C_{18}H_{15}O_2Cl_2N$, Darst. und Aussehen der vorigen Verb. np. 175°. *Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure* konnte echenden Anthrachinon nicht kondensiert werden. *Tr.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. R. Ver-tellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. — Durch Erhitzen der durch Nitrieren der Anthrachinon-rhaltenen beiden Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren atischen Amin auf den Siedepunkt desselben erhält man odd., welche wahrscheinlich *Monoalphylmonoamidoan-ulfosäuren* darstellen. Die neuen Farbstoffe färben so-zte als ungebeizte Wolle in roten, violetten und braunen *Oett.*

nonyme des matières colorantes et produits St. Denis in Paris. Verfahren zur Umwandlung der lobenzoylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon. 114 197] [3]). — Statt der im Verfahren des Patents verwendeten substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren *nzylamidobenzoylbenzoësäure* (erhalten durch Einw. von n auf Phtalsäureanhydrid in Ggw. von $AlCl_3$) mit konz. in das *Äthylbenzylamidoanthrachinon* übergeführt. Das-Nadeln, wl. in W. und kaltem A., ll. in heißem A., Smp. Wolle leicht in orangegelber Nuance. Die Lsg. in konz. sehr schwach grünlich; beim Verdünnen mit W. fällt Niederschlag. *Oett.*

—

nd. **130**, 1405—1407. — [2]) Patentbl. **21**, 1109. — [3]) Daselbst, elbst, S. 447; vgl. vorangehendes Referat.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon. [D. R.-P. Nr. 114198][1]. — Statt der im Verfahren des Patents Nr. 112297[2] verwendeten substituierten Amidobenzylbenzoësäuren wird hier Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure (erhalten durch Reduktion der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure des Patents Nr. 114197[3]) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei 80° und einem Oxydationsmittel, z. B. $FeCl_3$, in *Äthylbenzylamidoanthrachinon* übergeführt. Das erhaltene Prod. ist identisch mit dem nach dem Verfahren des Patents Nr. 114197[3] dargestellten. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 110768][4]. — Durch Behandeln der *Chlor-* und *Bromderivate* von *Diamidoanthrachinonen* mit rauchender H_2SO_4 entstehen ungebeizte und gechromte Wolle violett bis blau färbende Farbstoffe. Die Nuance derselben ist unabhängig von der Konz. der angewendeten H_2SO_4, von der Temperatur und der Zeitdauer des Erhitzens. Die so erhaltenen halogen- und schwefelhaltigen Farbstoffe sind mehr oder weniger ll. in W. Man kann auch bei der Darst. derselben von den Diamidoanthrachinonen direkt ausgehen und die Halogenisierung und die Umwandlung der erhaltenen Halogenderivate in Farbstoffe in einer Operation vornehmen. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „*Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone*", D. R.-P. Nr. 110769[5], erhält man grünblaue bis blauviolette, in W. schwer l. Farbstoffe, wenn man die Einw. der rauchenden H_2SO_4 auf die Halogendiamidoanthrachinone bei gleichzeitiger Ggw. von Borsäure vornimmt. Die erhaltenen Prodd. sind sehr farbkräftige, schöne, Wolle violettrot, gechromte Wolle blau färbende Beizenstoffe von bedeutender Walkechtheit. Auch hier kann man direkt von den Diamidoanthrachinonen ausgehen, indem man dieselben in borsäurehaltiger, rauchender H_2SO_4 löst, durch Einw. von Cl und Br in die Halogenderivate überführt und durch Erhitzen derselben die entsprechenden Farbstoffe gewinnt. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter Diamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 114840][6]. — Man erhält *Halogendiamidoanthrachinone* durch Einw. von überschüssigem Halogen auf Diamidoanthrachinonsulfosäuren in neutraler oder saurer Lsg.; statt der isolierten Sulfosäuren kann man auch direkt die Lsg. der in W. gegossenen Sulfierungsschmelze verwenden. So erhält man aus *1, 5-Diamidoanthrachinondisulfosäure* durch Einw. von Br in wäss. Lsg. und 24stündiges Rühren ein rotes Pulver, welches, abfiltriert, getrocknet und aus kochendem Nitrobenzol umkristallisiert, zum Teil in feinen, braunen Nädelchen sich ausscheidet, welche bei 300° noch nicht schm., schwer l. sind in kaltem A., Eisessig, Bzl. und Nitrobenzol, etwas leichter in der Wärme, besonders in Nitro-

[1]) Patentbl. 21, 1391. — [2]) Daselbst, S. 991; vgl. vorangehendes Referat. — [3]) Patentbl. 21, 1391; vgl. vorangehendes Referat. — [4]) Patentbl. 21, 796. — [5]) Patentbl. 21, 796. — [6]) Daselbst, S. 1475.

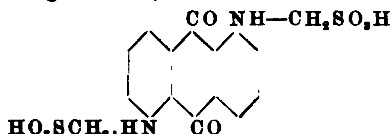
benzol, l. sind. Das Prod. scheint ein Gemisch verschieden hoch *bromierter Diamidoanthrachinone* zu sein. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 108873][1]). — Durch Nitrieren der Sulfosäuren der Diamidoanthrachinone erhält man blau- und braunviolette Farbstoffe, welche sehr lichtechte Färbungen auf chromgebeizter Wolle liefern, aber auch wertvolle Ausgangsmaterialien zur Gewinnung neuer Farbstoffe der Anthracenreihe bilden. Das aus *1,5-Diamidoanthrachinonsulfosäure* erhaltene *Nitroprod.* bildet ein dunkelgefärbtes, in W. mit rotvioletter Farbe ll. Pulver. Auch die Sulfosäuren des *1,3- und 1,8-Diamidoanthrachinons* geben wasserl. *Nitroderivate.*

Nitroderivat der Sulfosäuren von	Lösung in				Färbung auf chromgebeizter Wolle
	Wasser	Na_2CO_3	NaOH	konz. H_2SO_4	
1,5-Diamidoanthrachinon	rotviolett	schmutzig blauviolett	schmutzig blauviolett	violett	bläulichviolett
1,3-Diamidoanthrachinon	braunviolett	trübe violett	olive	braunrot	braunviolett
1,8-Diamidoanthrachinon	braun	trübe violett	violettbraun	braun	violettbraun

Oett.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 112115][2]). — Bringt man Amidoanthrachinone und deren Derivate, z. B. Amidooxyanthrachinone und ihre Sulfosäuren, in wäss. Lsg. oder Suspension mit Formaldehyd und Sulfiten oder Bisulfiten zweckmäßig bei Ggw. von etwas HCl oder H_2SO_4 bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur in Rk., so erhält man Wolle in saurem Bade in roten bis grünblauen Nuancen anfärbende Säurefarbstoffe. Auf diese Weise ist es möglich, an und für sich als Farbstoffe nicht verwendbare Substanzen (Amidoanthrachinone, p-Diamidoanthrarufin usw.) auf leichte und elegante Art in kräftige Säurefarbstoffe überzuführen. Wahrscheinlich tritt hierbei in jedes NH_2 ein Methylsulfosäurerest ein, so dürfte aus *1,5-Diamidoanthrachinon* folgende *Sulfosäure* entstehen:



Dieselbe stellt ein braunrotes, in W. mit roter Farbe ll. Pulver dar. Sie färbt ungebeizte Wolle im sauren Bade in schönen, bläulich roten, alkaliechten Nuancen an. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blau gefärbt. Beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren wird die Verb. unter Rückbildung von 1,5-Diamidoanthrachinon gespalten. *Oett.*

[1]) Patentbl. **21**, 448. — [2]) Daselbst, S. 962.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsha fahren zur Darstellung von wasserlöslichen, gelblich roten Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 108 27 Sulfieren der Dialphylido (Dialphyldiamido) anthrachinon Nr. 106 227 [2]) erhält man wertvolle wasserl. Farbstoffe, animalischen Faser lebhaft bordeauxfarbene und rotviole Nuancen von ganz hervorragender Lichtechtheit liefern. aus *1,5-Dianilidoanthrachinon* ein dunkel gefärbtes, in W Farbe ll. Pulver. Zusatz von NaOH färbt die Lsg. bla Farbstoff ist in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l., in A. Wolle wird in saurem Bade sehr echt rot angefärbt. Eb aus *1,5-Di-o-nitroanthrachinon* mit anderen aromatischen Farbstoffe von sehr ähnlichen Eigenschaften.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsha fahren zur Überführung von Dialphyldiamidoanthrachino derivate. [D. R.-P. Nr. 106 227] [3]). — Man erhält rote verschiedenen Lösungsmitteln verschieden l. *Halogenderi* Kondensation der entsprechenden Dinitroanthrachinone haltenen *Dialphyldiamidoanthrachinone* durch Einw. vo einer Lsg. von CS_2 oder anderen indifferenten Lösungsm haltenen Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendu

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsha fahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenr Nr. 109 261] [4]). — Durch Behandeln der im Patent Nr. schriebenen *Halogensubstitutionsprodd.* der *Dialphyldiami* mit primären aromatischen Aminen erhält man grüne, w stoffe, deren Sulfosäuren chromgebeizte Wolle in über Tönen anfärben. Der aus *1,5-Dianilido*(Diphenyl-1,5-d *chinonbromid* und Anilin erhaltene Farbkörper ist in W. A. wl. mit blauer Farbe, leichter l. in Bzl. mit grünblaue Nitrobenzol mit grüner Farbe. In konz. H_2SO_4 ist er mit Seine Sulfosäuren färben chromgebeizte und ungebeizte grün. Unter Verwendung anderer Anthracenderivate und erhält man Farbstoffe mit analogen Eigenschaften.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsha fahren zur Darstellung von Farbstoffen aus halogensu alphyldiamidoderivaten des Anthrachinons. [D. R.-P. Nr. Die Halogensubstitutionsprodd. der Dialphyldiamidoanthra bei der Einw. von konz. H_2SO_4 und Borsäure Farbstoffe Behandeln mit rauchender H_2SO_4 in Sulfosäuren über können. So erhält man aus *Brom-1,5-dianilidoanthrachi* blaues Pulver, welches in W. nur mäßig mit blauer Fa Farbstoff ist l. in A. und Anilin mit reinblauer, in NaOH in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Er liefert auf ung blaue, auf chromgebeizter Wolle grünblaue Töne. Die a

---

[1]) Patentbl. 21, 278. — [2]) Daselbst, S. 5. — [3]) Daselbst S. 492. — [5]) Daselbst, S. 5; vgl. vorstehendes Referat. — [6]) P — [7]) Vgl. Patent Nr. 106227; Patentbl. 21, 5; vgl. vorstehen

halogenisierten Dialphyldiamidoanthrachinonen [1]) erhaltenen Farbstoffe besitzen ähnliche Eigenschaften. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 113292] [2]). — Die nach dem Verfahren des Patents Nr. 108274 [3]) erhaltenen *Sulfosäuren der Dialphyldiamidoanthrachinone* liefern bei der Einw. von Halogenen unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppen *Halogenderivate der Dialphyldiamidoanthrachinone*; dieselben sind nicht identisch mit den nach Patent Nr. 106227 [4]) erhaltenen Prodd., sondern stellen Gemische verschieden hoch halogenisierter Dialphylidoanthrachinone dar. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 116546] [5]). — Durch Behandeln der im Verfahren des Patents Nr. 109261 [6]) beschriebenen Kondensationsprodd. aus *halogensubstituierten Dialphyldiamidoanthrachinonen* und primären aromatischen Aminen mit Sulfierungsmitteln erhält man in heißem W. mit grüner Farbe ll. Farbstoffe. Alkali verändert die Färbung der wäss. Lsg. kaum. Konz. H_2SO_4 löst meist mit blauer bis blaugrüner Farbe. Die *Farbstoffe* sind in trockenem Zustande grünliche Pulver; sie liefern sowohl auf ungebeizter wie chromgebeizter Wolle lebhaft gelbgrüne bis blaugrüne Nuancen von großer Licht- und Walkechtheit. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 111866] [7]). — Die *Dialphylido* (Dialphyldiamido)-*anthrachinone* des Patents Nr. 106227 [8]) lassen sich durch Salpeter, Salpeterschwefelsäure oder andere Nitrierungsmittel leicht in *Nitroprodd.* überführen, welche zur Darst. von wertvollen Farbstoffen Verwendung finden können. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonen und Oxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 106505] [9]). — *Oxyanthrachinone* bzw. *Oxyanthrachinonsulfosäuren* unter Vermeidung der gleichzeitigen Entstehung von höher hydroxylierten Anthrachinonderivaten werden erhalten durch Erhitzen der Alkali- oder Erdalkalisalzlsgg. der Anthrachinonsulfosäuren mit den Hydroxyden der alkalischen Erden unter Druck. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Anwendung der *Anthrachinon-m-sulfosäure und α- und β-Anthrachinondisulfosäure.* *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 108459] [10]). — Durch Einw. von Natriumnitrit auf $1,4_1$-Diamidoanthrachinon in rauchender H_2SO_4 (20 bis 40 Proz. SO_3) bei gewöhnlicher Temperatur, darauffolgendes Erhitzen auf 100 bis 130°, Eingießen der Schmelze in W. und Aussalzen wird Anthrarufinsulfosäure gewonnen.

---

[1]) Vgl. Patent Nr. 106227; Patentbl. 21, 5; vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Patentbl. 21, 1240. — [3]) Daselbst, S. 278; vgl. vorangehende Referate. — [4]) Patentbl. 21, 5; vgl. vorangehende Referate. — [5]) Patentbl. 21, 1610. — [6]) Daselbst, S. 492; vgl. vorangehendes Referat. — [7]) Patentbl. 21, 956. — [8]) Daselbst, S. 5; vgl. vorangehendes Referat. — [9]) Patentbl. 21, 29. — [10]) Daselbst, S. 355.

Dieselbe ist in W. mit braungelber, in NaOH mit schön in A. unl. Die rötlich gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird Borsäure prachtvoll carmoisinrot mit stark rotgelber Fl *Anthrarufinsulfosäure* färbt ungebeizte Wolle in gelben ist wichtig für die Darst. von Farbstoffen. 1, 3-Diami liefert die entsprechende *Xanthopurpurinsulfosäure*, 1, 1_1- chinon die entsprechende *Chrysazinsulfosäure*.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning Verfahren zur Überführung von Amidooxyanthrachinon Polyoxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 107238][1] nische Dinitroanthrachinon wird nach den Angaben d Patents Nr. 6526 [2]) in die Sulfosäure verwandelt und di nach dem Verfahren des Patents Nr. 104244 [3]) verarbeite rein blau gefärbte Schmelze wird in W. gegossen, aufg ausgesalzen und die *Hexaoxyanthrachinonsulfosäure* in gereinigt. Der Farbstoff ist mit den schon bekannten chinonsulfosäuren identisch.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in fahren zum Färben mit Amidooxyanthrachinonsulfosäu Nr. 114636][4]). — Um das beim Ausfärben ungebeizter Sulfosäuren von Amidooxyanthrachinonen im sauren Bad werden der sonst rein blauen Ausfärbungen zu verhin Reduktionsmittel wie SO_2 zugesetzt. Das Rotwerden sc Oxydation durch den Fe- oder Nitritgehalt des W. zu b Farbstoff dabei in *Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren* über

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in fahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen alkaliechten Dinitroanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 115002][5]). — Die von Dinitroanthrachinonen mit rauchender H_2SO_4 entstehe prodd. (Chinonimide, D. R.-P. Nr. 105567 [6]) liefern bei *Amidooxyanthrachinonsulfosäuren*, welche ungebeizte Ba lich blauen bis rein blauen Nuancen anfärben. Hierbei is die Zwischenprodd. erst zu isolieren. Das 1,5-Dinitroant auch durch seine Isomeren, besonders durch das 1,8-Dinit ersetzt werden.

Société anonyme des matières colorantes chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur U Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure in Diäthylamidoo sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 112913][7]). — Durch Behandlu amido-m-oxybenzylbenzoësäure mit rauchender H_2SO_4 e Oxydation und Sulfurierung die *Diäthylamidooxyanthrac* Dieselbe kristallisiert in sehr feinen, rötlich braunen Na tralem, alkalischem oder saurem, heißem W., l. in A. mit Farbe, unl. in Ä., Bzl., Toluol. Wolle wird in saurem B färbt, das Färbbad wird leicht erschöpft. Die Diäthyla chinonsulfosäure ist in rauchender H_2SO_4 mit rotoran

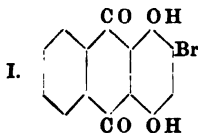
[1]) Patentbl. 21, 161. — [2]) Daselbst 8, 150 (1887). — [3]) vgl. JB. f. 1899, S. 1991. — [4]) Patentbl. 21, 1503. — [5]) Das [6]) Daselbst 20, 874; vgl. JB. f. 1899, S. 1986. — [7]) Patentbl

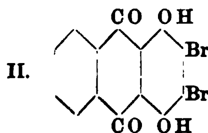
H_2SO_4 mit schmutzig gelblich grüner und in verd. H_2SO_4 mit braunroter Farbe l. *Oett.*

Walter Schultheß in Zürich. Verfahren zum Färben von kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmasse. [D. R.-P. Nr. 113818][1]). — Die Masse wird mit einem mit dem Kalk einen Farblack bildenden organischen Farbstoff (*Alizarin, Alizarinrot, Flavopurpurin, Cöruleïn* usw.) versetzt. Man kann auch den fertigen Stein mit der Farbstofflsg. bestreichen. *Oett.*

St. von Niementowski. Über neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins[2]). — Vf. hat das Anhydrid der α-Methyl-o-phtalsäure mit Brenzkatechin kondensiert, indem er dieses Gemisch mit konz. H_2SO_4 2 Stdn. lang auf 165°, gegen Ende der Operation auf 185° erhitzte. Das rohe, durch Eingießen der Rk.-Fl. in W. abgeschiedene Kondensationsprod. enthält Methylalizarin und Methylhystazarin. Zur Trennung beider extrahiert man mittels Bzl. aus dem eingedampften Alkoholauszug das Methylalizarin oder man zieht das Rohprod. mit Bzl., solange dasselbe das rote Methylalizarin leicht löst, aus. *2-Methyl(heteronuclear)alizarin*, $C_{15}H_{10}O_4$, bildet orangerote Nadeln, die bei 216° schm. und ohne Zers. sublimieren. In NH_3 löst es sich mit kirschroter Farbe, die blaßgelbe verd. alkalische Lsg. wird durch KOH graukornblumenblau gefärbt. Mit blutroter Farbe löst sich Methylalizarin in konz. H_2SO_4. *Diacetylmethylalizarin*, $C_{19}H_{14}O_6$, hellgelbe, zu Sternchen vereinigte, bei 176° schm. Nadeln. Der bei obiger Rk. gebildete zweite Anteil ist in Bzl. äußerst schwer, in A. etwas leichter l. Er besteht aus *2-Methylhystazarin-6,7*, $C_{15}H_{10}O_4$, derbe, gelbe Nieren (aus Eisessig), Smp. 320 bis 340° unter Zers. Die gelblich gefärbte alkoh. Lsg. wird durch KOH grünblau gefärbt, in NH_3 ist die Verb. mit violetter, in NaOH mit grünblauer, in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe l. Wird Methylhystazarin mit Zn-Staub im H-Strom destilliert, so resultiert 2-Methylanthracen, das mit HNO_3 (1,4) zu Methylanthrachinon oxydiert wurde. *Diacetylmethylhystazarin*, $C_{19}H_{14}O_6$, strohgelbe, verästelte, bei 208° schm. Nadeln. *2-Methylchinizarin-5,8*, $C_{15}H_{10}O_4$, entsteht, wenn man das Anhydrid der α-Methyl-o-phtalsäure, Hydrochinon und konz. H_2SO_4 5 bis 6 Stdn. auf 140 bis 160° erhitzt. Goldglänzende Blätter bzw. rubinrote Nadeln (aus A.), Smp. 165 bzw. 175°. *Diacetylmethylchinizarin*, $C_{19}H_{14}O_6$, gelbe, schief abgeschnittene Platten, Smp. 204°. *Tr.*

C. Liebermann und C. N. Riiber. Über Bromierungsprodukte des Chinizarins[3]). — Chinizarin wird von Br mit oder ohne Lösungsmittel in der Kälte nur sehr schwer angegriffen. *Monobromchinizarin*, $C_{14}H_7O_4Br$ (I), erhält man, wenn man eine Lsg. von 1 Tl. Chinizarin in 25 Tln. Eisessig mit 3 Tln. Br 12 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Rotes, in fast allen Lösungsmitteln schwer l. Kristallpulver, in Alkalien mit blauer Farbe l. *Dibromchinizarin*, $C_{14}H_6O_4Br_2$ (II), bildet sich, wenn man Chinizarin in seinem 6fachen Gewicht Br im Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt.

I. 

II. 

[1]) Patentbl. 21, 1339. — [2]) Ber. 33, 1629—1636. — [3]) Daselbst, S. 1658—1664.

Sublimiert im Vakuumsublimierapp. bei 350° in roten eine lose Br-Verb. zu bilden. In KOH mit blauer, in k roter Farbe l. Monobrom- sowohl als auch Dibromchinis mit Kali bei ziemlich hoher Temperatur verschmelzen. scheint hauptsächlich Purpurin und einen zweiten Far Oxypurpurin, zu enthalten. Läßt man Chinizarin mit s Gewicht eiskalten Br 3 Tage stehen und verdunstet da Anwendung von Wärme, so erhält man ein orangegel zunächst mit P.Ä. und schließlich mit CS_2 behandelt warme CS_2-Lsg. rasch filtriert, so bleibt auf dem Fil *hexabromid*, $C_{14}H_8O_4Br_6$, zurück, und aus dem Filtrat Ligroin die in bräunlich gelben Nädelchen kristallisiere $(C_{14}H_8O_4Br_6)_2 + CS_2$ vom Smp. 175° abscheiden. In hexabromid liegt ein Additionsprod. vor, das bei seinem 220°) in Br, HBr und $C_{14}H_7O_4Br$ (rote Nadeln) zerfällt. 1 Tl. Chinazarin erst mit 40 Tln. Br in der Kälte und da Rohr bei 40 bis 50°, so bildet sich rotbraunes, krista *bromchinizarindibromid*, $C_{14}H_7O_4Br.Br_2$, zers. sich bei zarin mit dem 300fachen Gewicht 3 Tage bei 0° stehen sich rote, glasglänzende Kristalle, die im Vakuum unte *Monobromalizarin* übergingen und 2 Moll. Kristallbro schienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in fahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten de zarine mit aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 11419 Behandlung der durch Einw. von Cl oder Br auf Chini den *Halogenchinizarine* mit aromatischen Aminen, z. B. bis 110°, bis ein Tropfen der Schmelze verd. NaOH n färbt, erhält man die Monosubstitutionsprodd. des Paten (z. B. Purpurin und 1 Mol. Anilin). Bei verstärkten gungen (Zugabe von Borsäure, Erhitzen der Schmelze au bis sich die Farbe nicht mehr ändert) erhält man aus To den, langen Nadeln ein kristallisierendes Prod., welche Patent Nr. 86150 [2]) erhaltenen Disubstitutionsprod. des tisch ist (aus Purpurin und 2 Moll. Anilin).

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in fahren zur Darstellung von Chinonimiden der Anthracen Nr. 113724] [3]). — Man kann die bei der Reduktion vo rufin bzw. Dinitrochrysazindisulfosäure mit Schwefelses entsprechenden Diamidoverbb. als Zwischenprodd. entste imide darstellen. Man behandelt z. B. *Dinitroanthrarufin* S und rauchender H_2SO_4 $^1/_2$ Stde. bei 50 bis 60°. Zu Schmelze setzt man unter starker Abkühlung H_2SO_4 von 12stündigem Stehen scheidet sich das *Chinonimid* in bla Nadeln aus. Es soll zur Darst. von *Diamidodioxyanth* *säure* Verwendung finden.

---

[1]) Patentbl. 21, 1392. — [2]) Daselbst 17, 256 und 20, 1899, S. 1987. — [3]) Patentbl. 21, 1349.

enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren llung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. 0][1]). — Durch Einrühren von 1 Mol. Brom in eine wäss. Lsg. anthrarufindisulfosaurem Natron und Zusatz von NaCl nach Rk. scheidet sich das *Natriumsalz* der *Monobromdinitro-monosulfosäure* aus; dasselbe wird filtriert und getrocknet. uktion dieses Prod. mit $SnCl_2$ und HCl erhält man fast in er Ausbeute die *Monobromdiamidoanthrarufinmonosulfosäure.* off besitzt ein gutes Egalisierungsvermögen und große Walk-Er ist in W. schwer l. mit blauer Farbe, in Alkalien l. mit grünblauer Farbe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb und usatz von Borsäure zunächst rot, nach längerem Stehen blau. z analogen Farbstoff gewinnt man aus der auf gleiche Weise en beschriebene Anthrarufinderivat erhaltenen *Monobromdi-zinmonosulfosäure.* *Oett.*

enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren llung von Diamidooxyanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 106034][2]). Behandeln der Diamidoanthrachinone und deren Sulfosäuren bräuchlichen Oxydationsmitteln erhält man *Diamidooxyanthra-*w. deren *Sulfosäuren.* Man erhält so z. B. durch Oxydation *iamidoanthrachinon* das *p-Diamidoanthrarufin* und Diamido-son, welch letzteres bekanntlich direkt als Beizenfarbstoff ver-rden kann, während die Sulfosäuren des ersteren sowohl als als Beizenfarbstoffe von hervorragender technischer Bedeutung endet man statt der Diamidoanthrachinone deren Sulfosäuren, an direkt wichtige Beizen- und Säurefarbstoffe. *Oett.*

enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-Darstellung von Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren. Nr. 110880][3]). — Durch Oxydation der im Verfahren des r. 108578[4]) beschriebenen Reduktionsprodd. der Diamido-bzw. der Diamidoanthrarufindisulfosäure erhält man leicht itativ die Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochrysazinmono-Die *Diamidoanthrarufinmonosulfosäure* stellt feucht eine ste, trocken ein dunkles Pulver vor, welches in heißem W. r mit blauer Farbe l. ist. Auf Zusatz von NaOH wird die iv blau. Konz. H_2SO_4 löst sie mit gelber Farbe; auf Zusatz re wird dieselbe zuerst rot, dann blau und zeigt ein Spektrum, ei Linien in Gelb und Grün besteht und gegen das Spektrum doanthrarufindisulfosäure gegen Blau verschoben erscheint. Wolle wird schön blau, vorchromierte Wolle grüner blau ie *Diamidochrysazinmonosulfosäure* zeigt ganz analoge Eigen-
Oett.

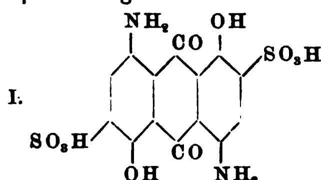
enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-Darstellung von Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochrysazin-e. [D. R.-P. Nr. 108362][5]). — Dinitroanthrarufindisulfosäure ochrysazindisulfosäure werden durch Einw. von Schwefel-einfach red. zu *Diamidoanthrarufindisulfosäure* bzw. *Diamido-*

---

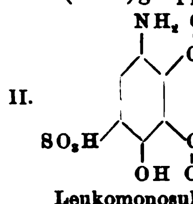
entbl. 21, 1392. — [2]) Daselbst, S. 11. — [3]) Daselbst, S. 796. — S. 388; vgl. diesen JB., S. 1300. — [5]) Patentbl. 21, 360.

chrysazindisulfosäure. Die erhaltenen Prodd. sind identisch Patent Nr. 96364 und Patent Nr. 100136 erhaltenen Ver

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in E fahren zur Darstellung von Leukoamidooxyanthrachinon Nr. 108578][1]). — Durch Behandlung der *Diamidoanth säure* mit Reduktionsmitteln nach dem Verfahren des Paten findet neben der Reduktion der Ketogruppe gleichzeitig ei der in β-Stellung sich befindenden negativen (Sulfo)grupp



Diamidoanthrarufindisulfosäure



Leukomonosul

Ganz analog verläuft die Rk. bei Anwendung der *Diami sulfosäure.* Die neuen Leukoverbb. kondensieren sich m wertvollen Farbstoffen. Durch Oxydation wird leicht u Diamidoanthrarufin- bzw. -Chrysazinmonosulfosäure erhal

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning i Verfahren zur Darstellung von Dinitroanthraflavinsäu Nr. 112179][3]). — Durch Einw. von 2 Moll. HNO_3 auf Ant erhält man ein einheitliches Dinitroprod. Die *Dinitrofla* mit orangeroter Farbe in NaOH, Soda, essigsaurem Na, Ka wasser, schwer l. in W., Eisessig und Bzl. und kristalli gelben, sternförmig gruppierten Nadeln, Smp. oberhalb 30 Reduktion erhaltene Diamidoanthraflavinsäure färbt Wo Bade auf Borbeize rot. Durch nachträgliche Behandlung erhält man ein wertvolles, waschechtes Rotbraun.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning i Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetranitro [D. R.-P. Nr. 108420][4]). — Bringt man 1 Mol. *Tetranitr* in wäss. Lsg. mit 2 Moll. eines aromatischen Amins zur Rk alkalil. Farbstoffe, indem zwei NO_2 durch aromatische werden. Der aus Tetranitroanthrachryson und Anilin e stoff färbt chromgebeizte Wolle blauschwarz; eine ähnlich hält man in saurem Bade mit nachfolgender Fluorchrom anderen Aminen dargestellten Farbstoffe färben ebenfa Tönen von großer Walkechtheit.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning i Verfahren zur Darstellung von Pentaoxyanthrachino [D. R.-P. Nr. 111919][5]). — Durch Behandlung der in ko lösten Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren des Patents N der berechneten Menge von MnO_2 oder HNO_3 erhält n *anthrachinondisulfosäuren.* So liefert die Tetraoxyanthra säure aus Anthraflavinsäure ein Prod., das in kaltem W. zi

---

[1]) Patentbl. 21, 388. — [2]) Daselbst 17, 775 (1896). — 957. — [4]) Daselbst, S. 361. — [5]) Daselbst, S. 934.

in heißem W. leichter mit roter Farbe l. ist; NH_3 und Soda färbt die Lsg. intensiver rot, Zusatz von festem Alkali färbt die Lsg. rotviolett, ein Überschuß von Alkali fällt die Sulfosäure in roten Flocken aus. Konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe und roter Fluorescenz. Die Tetraoxyanthrachinondisulfosäure aus Isoanthraflavinsäure liefert eine isomere Pentaoxyanthrachinondisulfosäure von sehr ähnlichen Eigenschaften. Die neuen Prodd. sind wertvolle blaue Beizenfarbstoffe, welche sich vor den bekannten ähnlichen Farbstoffen durch vollständige Walkechtheit auszeichnen. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus Rufigallussäure. [D. R.-P. Nr. 114263][1]). — Durch Einw. von Halogenen auf Rufigallussäure in festem Zustande oder in Lsg. oder in Suspension erhält man kräftige rotbraune Farbstoffe von großer Echtheit und einer Intensität, welche dem Anthragallol mindestens gleichkommt. Man läßt z. B. Br auf in Essigsäure möglichst fein verteilte Rufigallussäure unter kräftigem Umrühren einwirken. Die Rk. ist schon äußerlich durch den Farbenumschlag des suspendierten Körpers von Rot und Gelb erkenntlich und kann genau vor dem Spektroskop verfolgt werden, indem das Spektrum der Rufigallussäure verschwindet und dem der *Bromrufigallussäure* Platz macht. Dasselbe zeigt ein breites Band zwischen Rot und Gelb und ist gegen das der Rufigallussäure nach Rot verschoben. Man erhitzt auf 80 bis 90°, läßt erkalten und filtriert die schönen roten Nädelchen des Br-Prod. ab. Dasselbe ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer l. mit gelbroter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit violetter, auf Zusatz von Borsäure mit blauer Farbe l. Chromgebeizte Wolle wird in kräftigen rotbraunen Nuancen gefärbt. Die *Chlorrufigallussäure* ist in ihren Eigenschaften fast gleich mit dem Br-Derivat. *Oett.*

Pio Marfori. Chemische und pharmakologische Untersuchung über die Oxymethylanthrachinone[2]). — Die Arbeit befaßt sich mit der Darst. von Oxymethylanthrachinonen in reiner Form, um ihre biologische Wirkung, besonders ihren Einfluß auf den Darm zu studieren. Besprochen wird zunächst die *Chrysophansäure* (Dioxymethylanthrachinon) unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur, die Darstellung derselben aus Chrysarobin und die biologische Wirkung der Säure vom Smp. 162 bis 163°. *Tr.*

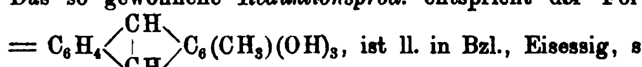
O. A. Oesterle. Über Aloë-Emodin und Frangula-Emodin[3]). — Das *Frangula-Emodin* wurde in folgender Weise gewonnen: Frangularinde wird kalt mit verd. NH_3 ausgezogen und der Auszug mit HCl gefällt. Die Fällung wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. einige Zeit mit HCl erhitzt und hierauf mit W. gefällt; diese Fällung zieht man schließlich nach dem Auswaschen und Trocknen mit Toluol aus und kristallisiert die aus dem Toluol sich abscheidenden Krusten wiederholt aus dem genannten Lösungsmittel um. Man gewinnt so das Frangula-Emodin in Form ziemlich langer, seideglänzender, orangeroter Nadeln vom Smp. 250°. Das früher schon beschriebene *Aloë-Emodin* bildet kleine orangegelbe Nädelchen vom Smp. 223 bis 224°.

---

[1]) Patentbl. **21**, 1428. — [2]) Ann. chim. farm. 1900, S. 85—95. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **38**, 45—49 und Arch. Pharm. **237**, 699—704.

Beide Emodine lösen sich in verd. NH_3 mit roter Farbe, i lösen sie sich mit intensiv roter Färbung. Bringt man dieser mit konz. H_2SO_4 erwärmten Emodine in W. und NH_3, so erhält man bei Frangula-Emodin eine kirschrote, be eine violette Färbung. Auch gegen $Ba(OH)_2$ zeigen die b verschiedenes Verhalten. Bei Aloë-Emodin erhält man mit anhydrid unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 ein bei schm. Propionylderivat, das aus verd. A. schwefelgelbe bildet. Analoge Behandlung von Frangula-Emodin führt Nädelchen vom Smp. 121 bis 122°. Mit Benzoylchlorid läß *benzoyl-Aloë-Emodin*, $C_{15}H_7(C_6H_5CO)_3O_5$ (hellcitronengel Smp. 235°), bereiten. Ein *Dibenzoyl-Frangula-Emodin*, C_{15}H (bräunlich gelbe Nädelchen, Smp. 225°), wird bei der Ben Frangula-Emodin gewonnen. Beide Emodine sind demna tisch, sondern isomere Verbb. der Formel $C_{15}H_{10}O_5$ und Sn und HCl red.

O. A. Oesterle. Reduktionsversuche mit Aloë-Emodin Emodin[1]). — Red. man Aloë-Emodin in Eisessiglsg. mit indem man das Ganze zum Sieden erhitzt und von Zeit HCl zufügt, so fällt nach vollendeter Reduktion aus dem W. einen hellgelben Niederschlag, der durch wiederholtes essig in glänzenden, grünlich gelben Blättchen erhalten Das so gewonnene *Reduktionsprod.* entspricht der For



$= C_6H_4 \langle CH | CH \rangle C_6(CH_3)(OH)_3$, ist ll. in Bzl., Eisessig, s

unl. in P. Ä. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 erhält man grüne Färbung, konz. KOH löst das Reduktionsprod. Farbe, die Lsg. zeigt schwache grüne Fluorescenz, wir stündigem Stehen rot und scheidet violette Flocken ab. Nach bei 120° färbt es sich bei 180° dunkel und schm. bei Reduktion des Frangula-Emodins führt zu dem *Reduktionsp* Dasselbe bildet fast weiße Kristalle (aus sd. Toluol), sein nicht ermitteln, da es sich bei 230° dunkel färbt. Konz. mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz, konz. u lösen es braungelb.

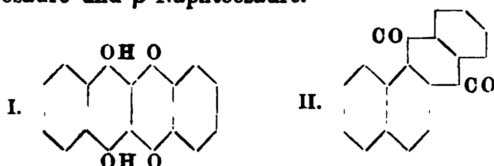
O. A. Oesterle. Oxydationsversuche mit Aloë-Emo anlaßt durch eine Mitteilung von Seel, der bei der Oxyda mit Caroscher Säure ein Tetraoxymethylanthrachinon erh Vf. in einer vorläufigen Mitteilung Oxydationsversuche er Aloë-Emodin in konz. H_2SO_4-Lsg. mit $K_2Cr_2O_7$ beha ist ihm hierbei gelungen, neben einem rot gefärbten Kö schiedene andere Prodd. zu erhalten, die alle weder krist analysenrein waren. Die Versuche werden deshalb fortge

A. Tschirch. Neue Untersuchungen über die Abführ Emodine enthalten[3]). — Vf. weist darauf hin, daß in de

[1]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **38**, 237—240. S. 581—583. — [3]) Pharm. Post **33**, 560—563; Schweiz. Woc Pharm. **38**, 490—493.

Drogen die purgierende Eigenschaft von den Emodinen herrührt, und zwar sind es weniger die freien Oxymethylanthrachinone als vielmehr die Substanzen, welche Oxymethylanthrachinone abspalten. Welcher Stoff die unangenehmen Nebenwirkungen bei der Aloë bedingt, ist noch nicht aufgeklärt, bei Frangularinde ist es ein Stoff von Fermentcharakter, bei Senna ein nicht näher charakterisiertes harziges Prod. Als Begleitsubstanzen kommen bei den genannten Drogen gewisse Farbstoffe, das *Rhamnocitrin*, $C_{18}H_{10}O_5$, *Rhamnolutin*, $C_{15}H_{10}O_6$, und das *Rhamnochrysin*, $C_{18}H_{12}O_7$, vor, die zu den Oxymethylanthrachinonen gehören und keine abführende Wirkung besitzen. Im Harn findet sich Emodin nach Verabreichung emodinhaltiger Drogen, vermutlich als Ester. Um dieses nachzuweisen, kocht man den Harn mit KOH, säuert mit HCl an, äthert aus und schüttelt die äther. Fl. mit verd. NH_3. Bei Anwesenheit von Emodin färbt sich der NH_3 mehr oder weniger tief kirschrot. *Tr.*

S. Gabriel und James Colman. Über die Konstitution der Naphtoylbenzoësäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens[1]). — Dem Isoäthindiphtalid (Dioxynaphtacenchinon) kommt die Formel I zu. Es läßt sich in *Naphtacenchinon* überführen, und aus diesem erhält man durch KOH Benzoësäure und *β*-Naphtoësäure.

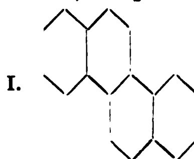


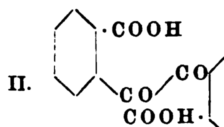
Es wären nun für das Isoäthindiphtalid noch andere Formeln möglich, denen die Chinonformel II entsprechen würde. Eine Verb. von genannter Zus. ist aber das von Elbs beschriebene *Naphtanthrachinon* (Smp. 168°), welches von dem Naphtacenchinon (Smp. 294°) durchaus verschieden ist. Das Naphtanthrachinon vom Smp. 168° ist eine *αβ*-Verb., denn die Naphtoyl-o-benzoësäure, aus der es durch Wasserentziehung entsteht, wird durch Überführung in *α*-Naphtoësäure als *α*-Naphtoyl-o-benzoësäure charakterisiert. Demnach ist auch das von Elbs aus Naphtanthrachinon mit Zn und NH_3 gebildete *Naphtanthracen*, $C_{18}H_{12}$, eine *αβ*-Verb. Der experimentelle Teil der Arbeit enthält eine Verbesserung in der Darst. der *α-Naphtoyl-o-benzoësäure*, die Beschreibung der Kalischmelze dieser Säure, welche zu *α*-Naphtoësäure führt, und die Beschreibung der mit dem Naphtanthrachinon ausgeführten Kalischmelze, welche als Spaltungsprod. die *β*-Naphtoësäure liefert. *Tr.*

C. Graebe und F. Hönigsberger. Über die Oxydationsprodukte des Chrysens[2]). — Nach Vff. ist *Chrysen* eine Verb. aus 2 Naphtalinringen mit 2 gemeinschaftlichen C-Atomen (I). Liebermann erhielt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ aus Chrysochinon nur Phtalsäure, während von Bamberger und Burgdorf außer Phtalsäure noch eine andere, nicht näher charakterisierte Säure bei der Oxydation des Chrysochinons beobachtet wurde. Vff. erhielten nun bei der Oxydation des *Chrysochinons* eine *Diphtalylsäure* (II), indem beide Naphtalinringe in derselben

[1]) Ber. 33, 446—449. — [2]) Ann. Chem. 311, 257—275.

Weise verwandelt wurden. Wahrscheinlich entsteht als ein Dichinon oder Diketon, das dann durch weitere gespalten wird. Läßt man auf Chrysochinon Ätzkali und mittel einwirken, so findet folgende Rk. statt: $C_{18}H_{10}O$ $= C_{16}H_{11}COOK + CO_2$.





Als Zwischenprod. bildet sich jedenfalls *Chrysoketon*, C C

Darst. des *Chrysochinons*, $C_{18}H_{10}O_2$, haben Vff. gut gepul Eisessig und $Na_2Cr_2O_7$ mehrere Stunden am Rückflußkühl viel Eisessig bzw. Toluol erhält man das Chrysochinon in Tafeln. Zur Trennung des Chinons von unangegriffenen man die $NaHSO_3$-Verb. des ersteren darstellen und dies mit H_2SO_4 zers. Das Chrysochinon schm. bei 235°, lös H_2SO_4 mit schön blauer Farbe und zeigt bei starker Ver Lsg. ein charakteristisches Absorptionsspektrum. *Oxydat chinons und Chrysoketons zu Diphtalylsäure.* Kocht ma mit verd. $KMnO_4$-Lsg. (10 g und 550 bis 600 ccm W.) m am Rückflußkühler bis zur vollständigen Entfärbung, so geengte Filtrat auf Zusatz von HCl die *Diphtalylsäure*, Mutterlauge von dieser Säure enthält Phtalsäure, das be auftretende MnO_2 viel unangegriffenes Chinon. Die Diphta durch einige Salze, sowie Ester identifiziert: $C_{16}H_8O_6K_2$, fa $C_{16}H_8O_6Ca + {}^1/_2 H_2O$, gelb gefärbte Kristalle. Mit CH gibt die Säure den *Monomethylester*, $C_{17}H_{12}O_6$, farblos, Sm *äthylester*, $C_{18}H_{14}O_6$, farblos, Smp. 174°. *Dimethylester* (a bereitet), citronengelb, Smp. 190 bis 191°. *Diacetylverb.*, lose, bei 234° schm. Nadeln. Kocht man *Chrysoketon* mit und 100 Tln. W., so entsteht gleichfalls Diphtalylsäure Chrysochinon mit PbO_2 und trägt das innige Gemisch gutem Umrühren in ein auf 225 bis 230° erhitztes Gem und H_2O (4 : 1) ein, so erhält man eine Schmelze, deren nach dem Abstumpfen mit H_2SO_4 konz. wird. Zu der eingeengten Fl. fügt man dann mit Eis versetzte Mineralsä die kristallinisch ausgefällte Säure von etwas $PbSO_4$ Na_2CO_3 und nochmaliges Ausfällen. Hierbei resultiert ei *Chrysensäure* und *β-Chrysensäure*, aus dem man durch in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von heißem W. di (Smp. 187 bis 189°) erhält. *Chrysensäureamid*, $C_{10}H_7$ Kristalle (aus A.), Smp. 169,5°. Läßt sich nach der Hofm mit Br und NaOH in *2'-Amino-2-phenylnaphtylamin* (führen. Das *Chlorhydrat* dieses Amins, $C_{16}H_{14}NCl$, bild 205° schm. Nadeln. Da bei der Oxydation des Chrysoc mutete Phenylnaphtalindicarbonsäure nicht isoliert wer haben Vff. versucht, dieselbe aus dem Chrysochinonoxim

Beckmannschen Umlagerung in derselben Weise darzustellen, wie Wegerhoff vom Phenanthrenchinonoxim zum Diphenimid und zur Diphensäure gelangt ist. Das in der üblichen Weise bereitete *Chrysochinonoxim*, $C_{18}H_{11}O_2N$, Smp. 160 bis 161°, löst sich in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe, bildet ein aus bronzefarbenen Nadeln bestehendes Na-Salz, das durch W. zers. wird. Läßt man auf dieses Chinonoxim Eisessig-HCl einwirken, so entstehen je nach der eingehaltenen Temperatur verschiedene Körper. Bei 100° bilden sich zwei isomere Amidosäuren (Smpp. 220 bzw. 260°), bei 130 bis 140° entsteht neben der bei 260° schm. Amidosäure eine *Chrysoketoncarbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_3 = C_{17}H_9O$ $.COOH$, Smp. 283°, *Amidosäuren*, $C_{18}H_{13}O_3N = NH_2CO.C_{10}H_6.C_6H_4$ $.COOH$ und $COOH.C_{10}H_6.C_6H_4.CONH_2$, Smpp. 220 bzw. 260°. Die Säure vom Smp. 260° ist in Form eines bei 145° schm. Acetylderivates in dem Rückstand enthalten, der nach Behandlung des Rk.-Prod. mit Na_2CO_3 hinterbleibt. *Tr.*

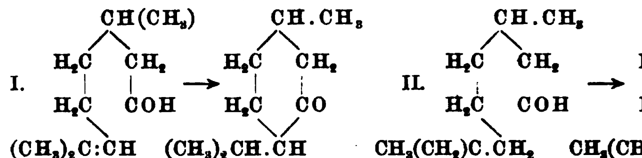
Campherarten.

A. Haller und P. Th. Müller. Über die Molekularvolumina einiger Campherderivate [1]). — Von einer großen Anzahl Campherderivate wurde das Molekularvol. aus den spez. Geww. der Lsgg. dieser Stoffe in Toluol bestimmt und die gefundenen Werte mit den nach Traube [2]) berechneten verglichen. Untersucht wurden *Benzylidencampher*, *Cuminalcampher*, *o-Methylbenzylidencampher*, *m-Methylbenzylidencampher*, *p-Methylbenzylidencampher*, *Benzylcampher*, *Cuminylcampher*, *Äthylsaligenylcampher*, *m-Metoxybenzylcampher*, *p-Metoxybenzylcampher*, *Campher*, *Borneol*, *Camphocarbonsäuremethylester*, *Piperonalcampher*, *Piperonylcampher*, *neutrales Succinat des Camphers*, *Camphersäuremethylester*. Aus den gefundenen Werten lassen sich Schlüsse auf die Zahl der im Mol. enthaltenen Ringe ziehen. Weitere Beobachtungen werden auch erlauben, aus den spez. Geww. der Lsgg. auf das Mol.-Gew. der Campherderivate zu schließen. *Stlm.*

L. Bouveault. Rhodinol und Citronellol [3]). — Gegen die allgemein angenommene und hauptsächlich auf die Untersuchungen Tiemanns sich gründende Anschauung, daß der durch Reduktion des Citronellals entstehende *Alkohol*, $C_{10}H_{20}O$ *(Citronellol)*, identisch ist mit dem im Rosen- und Pelargoniumöl vorkommenden Alkohol, $C_{10}H_{20}O$ *(Rhodinol)*, wendet sich Vf., gestützt auf das verschiedene Verhalten der korrespondierenden Aldehyde. *Rhodinal*, $C_{10}H_{18}O$ (Oxydationsprod. des Rhodinols), lagert sich langsam in Menthon um; sofort und vollständig tritt diese Isomerisation ein, wenn man *Rhodinaloxim* mit Essigsäureanhydrid behandelt. Es entsteht dann nur Menthonoxim [4]). *Citronellaloxim* geht bei gleicher Behandlung in das Nitril über, während Citronellal selbst sich langsam in Isopulegol umlagert. Nach Ansicht des Vf. kommt die bisher für Citronellal adoptierte Formel (I) dem *Rhodinal* zu, während für Citronellal die von Barbier und Léser vorgeschlagene Formel II zu-

[1]) Compt. rend. 130, 221—224. — [2]) Sammlung chem. Vorträge 1899, S. 273—275. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 458—463. — [4]) Compt. rend. 122, 737; vgl. JB. f. 1896, S. 1511.

trifft, aus welchen Formeln sich die oben erwähnten Üb veranschaulichen lassen.



F. W. Semmler. Borneol und Isoborneol[1]). — Geleg Untersuchungen über Linalool[2]) machte Vf. die Beobachtu staub tertiären Alkoholen unter geeigneten Bedingungen C hitzt man Isoborneol mit Zinkstaub auf 220°, so entsteh $C_{10}H_{16}$, und ein wasserstoffreicherer Körper, Sdp. 160 bis 1 50°. Um den wasserstoffreicheren Körper rein zu erhalte Gemisch in Eisessig mit $KMnO_4$ oxydiert, wobei die für Car teristische *Säure* $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 63°, erhalten wurde. Der r Körper wird durch Kristallisation aus A. in Blättern vom 162°, erhalten und ist ein *Dihydrocamphen.* Hieraus folg *Isoborneol* ein tertiärer A. vorliegt. *Borneol* reagiert nicht Der dem Borneol entsprechende hydrierte Kohlenwasserstof Reduktion von Pinenhydrochlorid, das identisch ist mit mit Na und A. dargestellt. Das so erhaltene *Dihydrocam* etwa 155°, Sdp. 160 bis 162°, ist also mit dem Dihydr Isoborneol, Dihydroisocamphen genannt, nicht identisch. daß dem Borneol und Isoborneol verschiedene Kohlenst grunde liegen müssen.

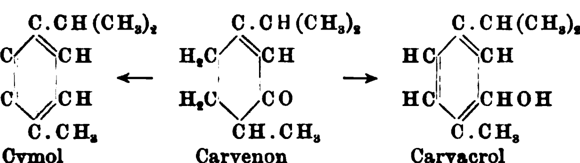
L. Bouveault. Über die Umwandlung von Rhodinal — Barbier und Bouveault[4]) haben aus dem Oxyda Rhodinols zwei Semicarbazone vom Smp. 115 bis 116° halten. Vf. wendet sich in der vorliegenden Abhandlu Behauptung von Tiemann und Schmidt[5]), das bei 186 carbazon sei das des r-Isopulegons, das durch Umlage Rhodinol zuerst entstandenen Rhodinals in Isopulegol ur gende Oxydation zu Isopulegon entstanden sei, und teilt des Semicarbazons vom Smp. 186° wie des daraus regener mit, das die Zus. und Eigenschaften des l-Menthons, $Sdp._{10}$ aufweist, womit aufs neue die Umwandlung des *Rhodina* experimentell bewiesen ist. Die weitergehende Oxydation mit Chromsäure führte nach Barbier und dem Vf.[6]) *adipinsäure*, Smp. 84 bis 85°, und einer *Säure* vom Sm nicht, wie früher angenommen wurde, α-Methyladipins sondern *r-β-Methyladipinsäure.*

Arthur Lapworth. Die Konstitution des Camphers handlung enthält theoretische Erörterungen über die Ca von Bredt und Perkin-Bouveault.

---

[1]) Ber. 33, 774—778. — [2]) Ber. 27, 2520; vgl. JB. f. [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 463—466. — [4]) Compt. rend. 122, 1896, S. 1511. — [5]) Ber. 30, 33; vgl. JB. f. 1897, S. 2210. — 122, 673; vgl. JB. f. 1896, S. 1505. — [7]) Chem. News 82, 197

…dt. Untersuchungen über die Konstitution des Camphers …Derivate. (VII. Abhandlung.) Über Einwirkung von Schwefel- …Campher und Camphandichlorid und über Aufspaltung des …ringes (mitbearbeitet von F. Rochussen und J. Monheim [1]). …sache, daß Campher durch Entziehung von H_2O in Cymol … ist, veranlaßte Kekulé, seine bekannte Campherformel auf- …e sowohl den Übergang in Cymol wie auch in Carvacrol er- …st nun gelungen, zu zeigen, daß bei der Bildung des Cymols …rols als Zwischenprod. *Carvenon* auftritt, dem nach Tiemann …ler [2]) die Formel I zukommt. Der Übergang von Campher … erklärt sich am einfachsten durch Annahme der inter- …ldung von Dihydrocarvon, das nach dem Einfluß von Säuren …rvenon übergeht, das mit P_2O_5 Cymol liefert und bei der …Carvacrol bildet.

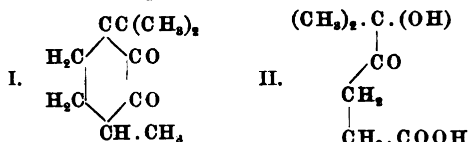


Cymol Carvenon Carvacrol

…ichlorcamphan entsteht in einer Ausbeute von 50 bis 60 Proz. … das bereits Marsh und Gardner [3]) und Marsh und … [4]) in Händen gehabt haben, ohne seine Natur richtig zu er- … *Carvenon aus Campher*. 200 g Campher werden mit 800 g …$_2SO_4$ im Ölbade auf 105 bis 110° erhitzt, nach dem Erkalten …setzt und mit Dampf destilliert. Aus dem Destillat wurde … eine geringe Menge p-Xylylsäure, $C_9H_{10}O_2$, Smp. 162 bis …t. Das neutrale ölige Destillat wurde zunächst der fraktio- …t. unterworfen, wodurch jedoch eine quantitative Trennung …rs von Carvenon sehr schwer zu erreichen ist. Es wurde …nden, daß bei Zusatz von Phenol ein äquimol. Gemisch von …d Phenol, Sdp.$_{14}$ 92°, entsteht, das sich leicht von Carvenon …t. Auf diese Weise werden aus 1600 g Campher 290 g …dp.$_{14}$ 110 bis 111 g, gewonnen und 400 g Campher zurück- …e Eigenschaften dieses Campher-Carvenons zeigen vollständige …mung mit denjenigen des Carvon-Carvenons, Sdp.$_{747}$ 235 bis …0,932. Oxim, Smp. 90 bis 91°, liefert bei der Oxydation …tarsäure, $C_6H_{10}O_4$, Smp. 77 bis 78°. II. *Carvenon aus Di-…n*. Bei der Einw. von 225 g PCl_5 auf 150 g Campher scheiden …nterkälte etwa 20 g *Dichlorcamphan*, $C_{10}H_{16}Cl_2$, Smp. 158° …Entw., aus. Aus den von den Kristallen abfiltrierten Mutter- …eden sich auf Zusatz von W. noch 185 g einer knetbaren …die nach dem Umkristallisieren aus A. den Smp. 157 bis 158° … des Dichlorcamphans hatte, vielleicht aber nicht einheitlich …nw. von 90%iger H_2SO_4 auf beide Dichlorcamphane liefert …k.-Prodd., Carvenon und ein bisher unbekanntes *Dichlor-*

… Chem. **314**, 369—398. — [2]) Ber. **31**, 2895; JB. f. 1898, S. 2068. … Soc. J. **71**, 285; JB. f. 1897, S. 2256. — [4]) Chem. Soc. J. **73**, 852; … S. 2070.

camphan, Smp. 187 bis 188°, das bei längerer Einw. v falls in Carvenon übergeht. Das so erhaltene Carvenon ist frei und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem obe jeder Beziehung überein. Auch bei der Einw. von k Campherchinon, wie sie von Manasse und Samuel[1]) findet die Bildung des Campherisochinons (I) unter A Camphoceanringes statt, da bei der Oxydation desselb *δ-oxylävulinsäure* (II), Smp. 97 bis 98°, entsteht.



Ebenso geht die Umwandlung der Camphersäure in C Aufspaltung des Camphoceanringes vor sich. Bei dem Camphersäure in Isolauronolsäure findet eine Aufspaltu

ceanringes und gleichzeitig eine Wanderung der Grup

statt. Die gleichen Verhältnisse liegen vor bei der Ü Campheroxims in *β*-Campholensäure. Daher ist aus der oben genannten Verbb. ein Rückschluß auf die Konstitutio nicht zulässig.

Richard William Allen. Der Maximaldruck dampfes[2]). — Vf. hat den Dampfdruck des *Camphers* b von 0 bis 80° bestimmt nach Methoden, die Vf.[3]) bei ei Arbeit über Naphtalin angegeben hat. Die erhaltenen R nicht unerheblich von den Werten ab, die Ramsay u mittelt haben. Die vom Vf. beobachteten Werte sind f

Temperatur Grad	Dampfdruck mm	Temperatur Grad
0	0,06	45
5	0,08	50
10	0,10	55
15	0,12	60
20	0,15	65
25	0,19	70
30	0,26	75
35	0,38	80
40	0,60	

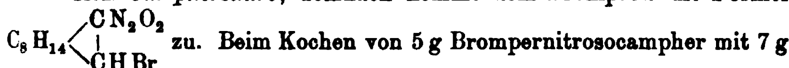
A. Partheil und A. van Haaren. Der Einfluß de auf das Drehungsvermögen alkoholischer Campherlösunge bestimmung des Campherspiritus[5]). — Da eine 10%ig A. (D. 0,8505) eine Drehung von 6,69°, eine ebenso s (D. 0,9007) eine solche von 6,59° (im 200 mm-Rohr) h Wertbestimmung des Campherspiritus die Alkoholstärke

[1]) Ber. 31, 3260; vgl. JB. f. 1898, S. 2065. — [2]) Chem. So — [3]) Daselbst, S. 404 ff. — [4]) Phil. Trans. 1884, I, 45; vgl. — [5]) Arch. Pharm. 238, 164—166.

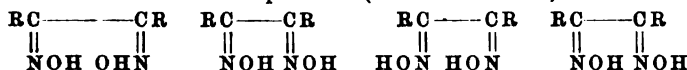
gelassen werden. Ebenso weichen die Drehungsänderungen bei wechselndem Prozentgehalt nur sehr wenig voneinander ab, so daß man mit ausreichender Genauigkeit setzen kann: Prozentgehalt an Campher $= 1{,}5152 \,.\, \alpha$, wobei α der im 200 mm-Rohr beobachtete Drehungswinkel ist. Das spez. Gew. des zur Herstellung des Campherspiritus verwendeten A. ist $\frac{100 - p}{100/d - 1{,}05\,p}$, worin $p =$ Gewichtsprozente Campher, $d =$ spez. Gew. des Campherspiritus ist. *Stlm.*

Norman Leonard und H. Metcalfe Smith. Die polarimetrische Bestimmung von Campher in campherhaltigen Ölen [1]). — Vff. haben das Drehungsvermögen des *Camphers* in Olivenöllsg., sowie in Lsg. von anderen Ölen bestimmt. Das angewandte Olivenöl (D. 0,916 66) zeigte im 200 mm-Rohr + 0,13° Drehung. Der Campher wurde mit solchem Olivenöl bei gewöhnlicher Temperatur, bis vollkommene Lsg. eingetreten war, digeriert. Als spez. Drehung des Camphers in Olivenöl ergab sich + 54°. Landolt hat als annähernden Wert für die absolute spez. Drehung des Camphers + 55,4° ermittelt. Ein Grad der Drehung im 200 mm-Rohr entspricht ziemlich genau 1 Proz. Campher. Vff. haben für andere Öle folgende Drehung konstatiert: Rapsöl — 0,16° und — 0,3°, Sesamöl + 1,6°, zwei Proben fluorescierender Mineralöle + 0,12° und + 0,42°. *Tr.*

Francesco Angelico und G. Montalbano. Über die Dioxime des Camphers [2]). — Durch Einw. von Brom auf eine gut gekühlte Lsg. von *Pernitrosocampher* in HBr-Eisessig erhält man die beiden isomeren, durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. trennbaren *Isobrompernitrosocampher*, Smp. 114° bzw. 67°. Das hoch schm. Isomere geht durch Behandlung mit Alkali in das niedriger schm. über. Mit Jodäthyl bei Ggw. von Na-Alkoholat liefert Isobrompernitrosocampher eine Fl., unl. in Alkali, wahrscheinlich den *Äthylester*; mit konz. H_2SO_4 entsteht aus beiden Isomeren unter N_2O-Entw. *Isocamphenon*. *Oxim*, $C_{10}H_{15}ON$, citronengelbe Kristalle, Smp. 168°; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, gelbes Pulver, Smp. 233° unter Zers. Bei der Oxydation von Isobrompernitrosocampher mit $KMnO_4$ bildet sich *Camphersäure*, demnach kommt dem Bromprod. die Formel



zu. Beim Kochen von 5 g Brompernitrosocampher mit 7 g $NH_2OH \,.\, HCl$, 50 ccm A. und 10 g KOH entsteht neben einem nicht näher untersuchten Körper, Smp. 208°, das *Campher-β-dioxim*, Smp. 219 bis 220°; beim Erhitzen der Bromverbb. mit $NH_2OH.HCl$ und Na-Acetat in wäss. Lsg. bilden sich *Campher-α-dioxim*, Smp. 186 bis 187°, *Campher-γ-dioxim* (?) und *Campher-δ-dioxim*, Smp. 244 bis 245° unter Zers.; *Benzoylverb.* des Campher-δ-dioxims, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, Smp. 188°. Auch der gewöhnliche Bromcampher liefert beim Behandeln mit $NH_2OH.HCl$ und Na-Acetat das α- und δ-Campherdioxim. Somit sind die vier theoretisch möglichen Dioxime des Camphenons (eines α-Diketons)



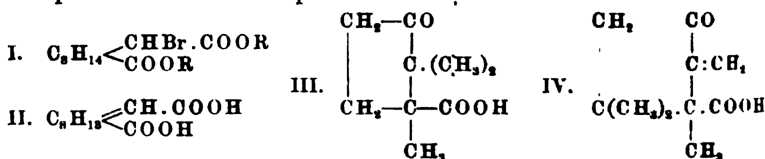
zum ersten Male dargestellt. *Stlm.*

---

[1]) Analyst 25, 202—203. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 47—51; Gazz. chim. ital. 30, II, 283—300.

Arthur Lapworth und Edgar M. Chapman. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α-Dibromcampher [1]). — Es wurde die bereits von Kachler und Spitzer [2]) untersuchte Einw. von rauchender HNO_3 auf *Dibromcampher* näher studiert. Die Rk. ist äußerst heftig und muß durch Kühlen gemäßigt werden. Nach Beendigung der Rk. wird mit W. verd. und die wäss. Schicht von der öligen getrennt. Aus der wäss. Lsg. wurden isoliert: *Dibromcampholid*, Smp. 105°, und die schon früher [3]) von den Vffn. beschriebene *Verb.* $C_{10}H_{14}O_6N_2$, Smp. 93 bis 94°, sowie in geringer Menge eine Substanz, die der wäss. Lsg. mit Chlf. entzogen wurde und wahrscheinlich ein *Lacton* darstellte. Beim Behandeln mit wäss. KOH entsteht daraus eine *Säure*, $C_{10}H_{16}O_4$, Smp. 177°, wl. in W. Die Säure ist gesättigt, addiert kein Brom und wird von $KMnO_4$ nicht oxydiert. Wird sie mit starken Säuren auf 180° erhitzt oder damit destilliert, so erleidet sie eine eigenartige Umwandlung in Trimethylbenzoësäure, $C_6H_2.COOH^1.(CH_3)_3^{2,3,4}$, Smp. 167 bis 168°, die durch Abbau zu Trimethylbenzol, C_9H_{12}, Smp. 174 bis 176°, Tribromtrimethylbenzol, $C_9H_9Br_3$, Smp. 242 bis 243°, als solche charakterisiert wurde. Der in W. unl. Anteil des Oxydationsprod. besteht neben etwas *Dibromcampholid* aus einem Gemisch von viel *Homocamphoronsäure* und wenig *Camphoronsäure*. Die Trennung dieser Säuren gelingt, wenn auch nur unvollkommen, mit Hilfe der Ba- und Cu-Salze. Isocamphoronsäure wurde nicht nachgewiesen. *Stlm.*

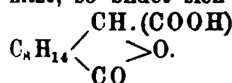
Arthur Lapworth. Derivate des Cyancamphers und der Homocamphersäure [4]). — Die Annahme Perkins und Bouveaults von der Existenz eines Tetramethylenringes im Campher wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung auf Grund folgender theoretischer Erörterung widerlegt: α-Bromhomocamphersäureester (I) spaltet beim Behandeln mit Chinolin HBr ab unter Bildung von Dehydrocamphersäure (II). Die Säure selbst oxydiert sich mit $KMnO_4$ zu Oxalsäure, Camphoronsäure und Camphononsäure.



Da Camphononsäure nach Untersuchungen von Lapworth und Chapman [5]) bei der Oxydation Camphoronsäure liefert, so kommt ihr die Formel III oder IV zu, und die Dehydrocamphersäure muß an der Stelle der Gruppe >CO die Gruppe >C=CH.COOH haben, mithin dieselbe Stellung wie die Gruppe =CH.COOH in der Camphersäure. Daraus folgt auch, daß die Carboxylgruppen der Camphersäure sich nicht in der Stellung HOOC.C.C.COOH, sondern HOOC.C.C.C.C.COOH befinden, mithin die Annahme eines Tetramethylenringes im Campher unzulässig ist. *Cyancampher* wurde nach der etwas modifizierten Methode

[1]) Chem. Soc. J. 77, 309—317. — [2]) Monatsh. Chem. 4, 554; JB. f. 1883, S. 998. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 992; JB. f. 1899, S. 1104. — [4]) Chem. Soc. J. 77, 1053—1071. — [5]) Daselbst 75, 989; JB. f. 1899, S. 1104.

von Bishop, Claisen und Sinclair[1]) aus Hydroxymethylencampher dargestellt. Wird Cyancampher mit einer alkalischen Lsg. von Na-Hypochlorit versetzt, so bildet sich *Chlorcyancampher*, $C_{11}H_{14}ONCl$, unl. in W., wl. in P.Ä., l. in den anderen Lösungsmitteln, Smp. 98 bis 100°. *Bromcyancampher*, $C_{11}H_{14}ONBr$, analog dargestellt, Smp. 74 bis 75°. Werden die Halogenderivate des Cyancamphers mit alkoh. KOH erhitzt, so bildet sich Cyancampher und *Homocamphersäure*, Nadeln (aus Nitrobenzol), Smp. 234°; mit 40%igem wäss. KOH erhitzt, entsteht Cyancampher und *α-Homocamphoramsäure*, $HOOC.C_8H_{14}.CH_2.CO.NH_2$, Prismen aus A., Smp. 209 bis 210° unter Zers. *Homocamphersäuredianilid*, $C_{23}H_{28}O_2N_2$, Smp. 220 bis 221°, ll. in Chlf., ziemlich ll. in heißem Aceton. Wird Homocamphersäure mit Brom auf 140° erhitzt, so tritt Rk. ein, die entstehenden Prodd. sind aber schwierig zu reinigen. Wird in Ggw. von PBr_5 bromiert und das Rk.-Prod. nacheinander mit A., Diäthylanilin bei 180 bis 185° und mit alkoh. KOH bei etwa 80° behandelt, so entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiges *Lacton*, Smp. 146° (aus Essigsäure), nicht identisch mit Campholid. *α-Monobromhomocamphersäure*, $COOH.C_8H_{14}.CHBr.COOH$, entsteht beim Behandeln von α-Homocamphersäuredichlorid (aus der Säure mit PCl_5 erhältlich) mit Brom auf dem Wasserbade, Smp. sehr unscharf bei 186 bis 190°, ll. in Chlf. und Bzl. Wird der Diäthylester dieser Säure mit Diäthylanilin auf 170° erhitzt, so bildet sich Bromäthyl und der Ester der *Homocamphansäure*,



Die Säure selbst wird auch erhalten, wenn man die wäss. Lsg. des Na-Salzes der Bromhomocamphersäure erwärmt, glänzende Nadeln, Smp. 161 bis 162°, ziemlich ll. in W., Bzl., Chlf., Aceton, A. Beim Erhitzen des Diäthylesters der Bromhomocamphersäure mit Chinolin 5 Min. auf 210° und darauf 2 Stdn. auf 190° bildet sich in guter Ausbeute Dehydrocamphersäure (siehe oben), l. in A., Essigsäure, unl. in Bzl., Chlf., P.Ä., W., Smp. 190 bis 191°, entfärbt leicht Bromlsg. Wird von $KMnO_4$-Lsg. nach 40 Stdn. oxydiert. Die Oxydationsprodd. sind Oxalsäure und Camphononsäure (siehe oben), Smp. 226 bis 227° (aus Bzl. und P.Ä.). *p-Bromphenylhydrazon* der *Camphononsäure*, Smp. 193 bis 194°. *Oxim*, $C_9H_{15}O_3N$, Smp. 177 bis 178°. Außerdem entsteht etwas Camphoronsäure infolge weitergehender Oxydation der Camphononsäure. *Stlm.*

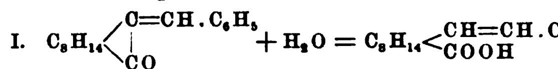
J. Minguin. Spaltung des r-Benzylidencamphers. Isomorphismus der beiden aktiven Komponenten[2]). — Zur Spaltung des r-Benzylidencamphers in seine aktiven Komponenten wurde die bekannte Methode, Aufheben der Übersättigung durch Eintragen eines aktiven Kristalles in die Lsg., angewandt. In Toluollsg. führte dieselbe zum Ziel, nicht in alkoh. Lsg. Die aktiven *Benzylidencampher* werden so in zwei verschieden stark drehenden Modifikationen erhalten, α_D + 178° bzw. + 310° und — 262° bzw. — 130°, während Benzylidencampher ± 430° besitzt. Es liegt also Isomorphismus vor, d. h. in einem und demselben Kristall kann d- oder r-Benzylidencampher nichtracemisiert in veränderlichen

[1]) Ann. Chem. 281, 351; JB. f. 1894, S. 1739. — [2]) Compt. rend. 130, 510—513.

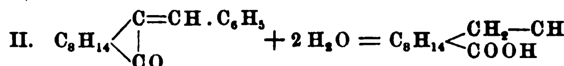
Verhältnissen vorkommen, eine Annahme, die sich durc bestätigte. Die Smpp. der aktiven Komponenten zeigen äh nungen. Die d- oder l-Kristalle beginnen bei 77° (Smp. erweichen und schm. bei 82 bis 85 bis 90°, manche glatt des aktiven Benzylidencamphers). Künstliche Gemisch l-Benzylidencampher zeigen dieselben Erscheinungen. N achteten Erscheinungen könnte man an Pseudoracemie o wirkliche Racemie für rein kristallographisch ansehen.

A. Haller und J. Minguin. Einwirkung von Brom r-Benzylidencampher, Monobrombenzylcampher, r-Benz säure und r-Phenyloxyhomocampholsäure [1]). — Läßt man *zylidencampher* in der Kälte 300 g HBr-Eisessig einwirk sich nach 4 bis 6 Wochen weiße Kristalle von *Monobrom*

$C_8H_{14}\langle {CO \atop CH.CHBr.C_6H_5}$, aus, Smp. 146°, ll. in Ä., l. in A in W., α_D + 53,3° (in A.). Erhitzt man dagegen Benzylide auch Monobrombenzylidencampher mit HBr-Eisessig Druck, so entstehen *Benzylidencampholsäure* (I), $C_{17}H_{2}$ Masse, und *r-Phenyloxyhomocampholsäure* (II), $C_{17}H_{24}$ α_D + 68,6° (in A.). *Methyläther*, $C_{17}H_{23}O_3.CH_3$, aus de CH_3J erhältlich, Smp. 105°, α_D + 66,4° (in Toluol).



I. $C_8H_{14}\langle {C=CH.C_6H_5 \atop CO} + H_2O = C_8H_{14}\langle {CH=CH.C \atop COOH}$



II. $C_8H_{14}\langle {C=CH.C_6H_5 \atop CO} + 2\,H_2O = C_8H_{14}\langle {CH_2-CH \atop COOH}$

Wird r-Phenyloxyhomocampholsäure mit HCl und Methyl so resultiert ein *Ester*, $C_{18}H_{24}O_2$, Sdp.$_{15}$ 205 bis 210°, Toluol), der beim Verseifen Benzylidencampholsäure liefe Ester entsteht auch aus dem Ag-Salz letzterer Säure u Bildung der beiden Säuren aus Benzylidencampher w stehenden Gleichungen erklärt.

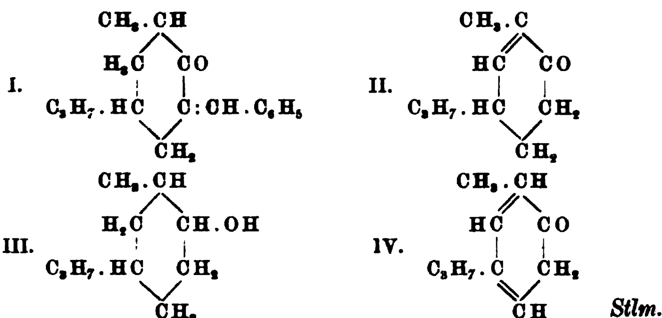
A. Étard. Über die Oxydation durch Wasserstoffabs Ferricyanide. Oxydation des Camphers [2]). — Ferricyanid gemeinen als „schwache Oxydationsmittel". Sie wirken in Wasserstoff abspaltend, wie z. B. beim Nicotin und ande Verbb. Diese Anschauung ist jedoch irrig, denn, wie Vf vermag Ferricyankali auch glatt *Campher* zu *Camphersäur* eine Rk., bei der bisher nur sogenannte starke Oxydat Ziele führten. Deshalb ist es unrichtig, die Ferricyanid Oxydationsmittel zu betrachten. Überhaupt darf man nicht und starken Oxydationsmitteln sprechen, da die Wirkung hängig ist von der Konstitution des Oxydationsmittels u dierenden Körpers.

Enrico Rimini. Über den Isocampher [3]). — Dihyd läßt sich mit Benzaldehyd bei Ggw. von Alkali zu *Benzyl*

---

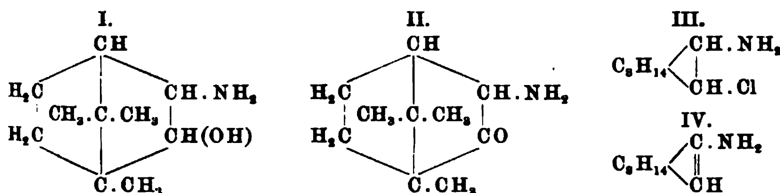
[1]) Compt. rend. 130, 1362—1366. — [2]) Daselbst, S. 569—6 dei Lincei Rend. [5] 9, I, 160—163. — [4]) Daselbst [5] 5, I,

campher, $C_{10}H_{16}O.CH.C_6H_5$, kondensieren, weiße Nadeln, Smp. 217°, wl. in heißem A., dem die Formel I zukommen dürfte. Da die im Dihydroisocampher demnach enthaltene Gruppe $-CO-CH_2-$ sich auch im Isocampher, Tetrahydroisocampher und Isocamphenon finden dürfte, kommen für diese die Formeln II, III und IV in Betracht.

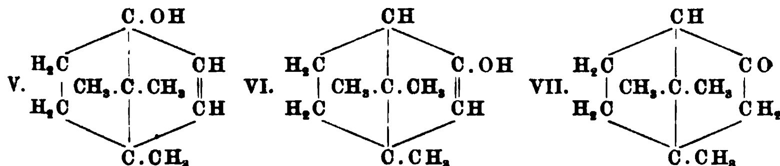


Stlm.

P. Duden und A. C. Macintyre. Über das Camphenamin und den *β*-Isocampher[1]). — *Amidoborneol* (I), durch Reduktion von Amidocampher (II) erhältlich, existiert wegen des asymm. Kohlenstoffatoms in einer *α*- und einer *β*-Modifikation. Direkt spaltet es nur schwierig H_2O ab; mit PCl_5 entsteht jedoch *Chlorcamphanamin* (III), das leicht . HCl abspaltet unter Bildung von *Camphenamin* (IV), das noch das Kohlenstoffskelett des Camphers hat. Sein Chlorhydrat zers. sich beim Erwärmen nicht unter NH_4Cl-Abspaltung und Bildung eines Kohlenwasserstoffs.



Mit HNO_2 entsteht infolge Wanderung der OH-Gruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom ein tertiärer A. (V), *β-Isocampher*, anstatt des dem Amin entsprechenden A. (VI), der sich spontan in Isocampher (VII) umlagern müßte. *β*-Isocampher ist physikalisch dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, besitzt aber keine Ketoneigenschaften.

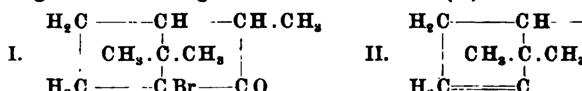


Experimentelles. β-Amidoborneol, durch Reduktion von Amidocampher mit Na und feuchtem Ä. erhalten, Smp. 166°, Sdp.$_{751}$ 262°, $[\alpha]_D^{18}$ —62° 28′ (in Methylalkohol), l. in Ä., beständig gegen Na-Alkoholat. *Aurat*, Nadeln

[1]) Ann. Chem. **313**, 59—79.

aus Chlf., Smp. 227°. *Platinat*, Blättchen, zers. sich bei 29 Blättchen aus W., Smp. 211°. *Monoacetyl-β-amidoborneol*, Smp. 130°. Durch Einw. von PCl_5 bei Ggw. von $POCl_3$ auf bildet sich *Monochlorcamphenamin*, $C_{10}H_{18}NCl$. *Chlorhyd* .HCl, Nadeln aus W., Smp. 255°. *Pikrat*, $C_{10}H_{18}NCl.C_6$ 190 bis 191°. *Platinat*, $(C_{10}H_{18}NCl)_2H_2PtCl_6$, zers. si Wird das Chlorhydrat erst in saurer, dann in alkalischer Ls dampf destilliert, so bildet sich *Camphenamin*, $C_{10}H_{17}N$, liches Öl, D.^{20} 0,9399, Sdp.$_{748}$ 205 bis 207°, Sdp.$_{200}$ 160 bis 16 $[\alpha]_D^{18}$ — 4° 9′ (in Methylalkohol), wirkt physiologisch schwächer wie Vinylamin; bildet ein öliges *Dibromid*; handeln mit HCl im Überschuß wieder in das Chlorhyd camphenamins über, zieht an der Luft CO_2 an. *Chlorhyd* Smp. 250°, wl. in W., sublimiert. *Platinat*, $(C_{10}H_{17}N)_2H$ zers. sich bei 267 bis 268°, wl. in W. *Aurat*, Nadeln, zer bis 158°. *Nitrat*, Blättchen aus W., zers. sich bei 198 b W. *Sulfat*, Blättchen aus W., zers. sich bei 272°. *Zinks* $(C_{10}H_{17}N_2)_2H_2SO_4ZnSO_4 + 6H_2O$, Blättchen aus W., zers *Acetylcamphenamid*, $C_{10}H_{15}NH.CO.CH_3$, kurze Stäbche 100°. *Champhenylharnstoff*, $C_{10}H_{15}NH.CO.NH_2$, Prisme alkohol, Smp. 190°. Wird Camphenamin in saurer Lsg. n handelt, so bildet sich das kristallisierte Nitrit des Camp sich beim Erwärmen unter N-Entw. in ein hauptsächlich aus $C_{10}H_{16}O$, bestehendes Öl zers. *β*-Isocampher entsteht handeln von Camphenaminsulfat mit $NaNO_2$, Nadeln, Sm + 4° 33′ (in Methylalkohol), l. in den organischen Lösungsm Br und HBr, reagiert nicht mit Semicarbazid, NH_2OH u *Phenylcarbaminsäureester des β-Isocamphers*, $C_{10}H_{15}O.C$ Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 112°.

Hans Czerny. Über Fenchon[1]). — Nach Walla suchungen zeigt das Fenchon und seine Derivate große Ä Campher. Vf. hat untersucht, ob das gleiche auch von de bekannten Halogenderivaten des Fenchons gilt. Fenchon gewöhnlichem Druck nur schwer bromieren. Wird es dag unter Druck auf dem Wasserbade 20 Stdn. erhitzt, so guter Ausbeute *Bromfenchon*, $C_{10}H_{15}BrO$, Sdp.$_{18}$ 131 bi 1,348, n_D 1,51013, gibt weder ein Oxim noch Semicarba Ag_2O bei 130 bis 140° nicht angegriffen; beim Kochen und Eisessig wird Fenchon regeneriert. Wird Bromfenc KOH gekocht, so entsteht *Fencholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, Sdp.$_1$ n_D 1,4734, D.^{22} 1,008. Amid, Smp. 113 bis 114°. *Hydr* 97 bis 98°. Vf. schreibt dem Bromfenchon Formel I zu gezwungen die Bildung der Fencholensäure (II) erklärt.



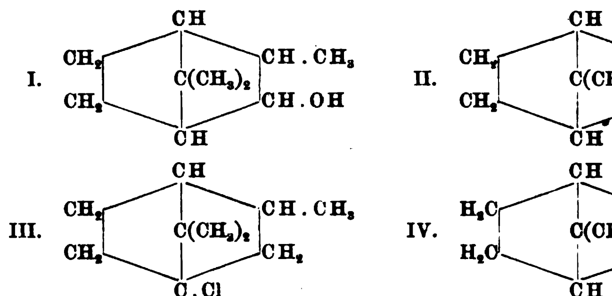
[1]) Ber. 33, 2287—2294. — [2]) Ann. Chem. 259, 324; vgl. JE — [3]) Sämtliche Vakuumdestillationen wurden im Wasserstoffst

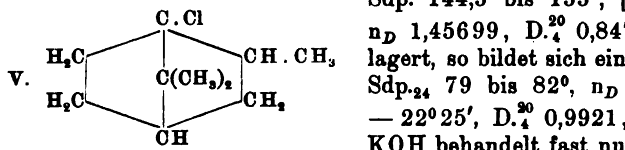
Die Rk. ist analog der Bildung von α-Campholensäure aus β-Dibromcampher. Fencholensäure löst sich leicht in konz. H_2SO_4. Wird diese Lsg. auf Eis gegossen, so fällt quantitativ eine isomere Verb., Smp. 77° (aus Ligroin), aus, die keine sauren Eigenschaften mehr besitzt. — Werden 100 g Fenchon in 90 g PCl_3 gelöst und wird allmählich bei 30 bis 40° 250 g Br zugetropft, so bildet sich *Tribromfenchan*, $C_{10}H_{15}Br_3$, $Sdp._{18}$ 181 bis 186 (unter geringer Zers.). Durch Reduktion daraus den zugehörigen Kohlenwasserstoff, *Fenchan*, zu erhalten, gelang nicht. Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub bildete sich *Bromfenchen*, $C_{10}H_{15}Br$, Smp. 115 bis 116° (aus A.), das dem durch Einw. von PCl_5 auf Fenchon erhaltenen Chlorfenchen [1]) entspricht. *Stlm.*

J. Kondakow und E. Lutschinin. Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe [2]). — Die von Kondakow [3]) an Carvomenthol und Menthomenthol beobachtete Erscheinung, daß Halogenwasserstoffsäuren und Halogenphosphor anstatt sekundäre, tertiäre Verbb. liefern, wurde nunmehr auch am *Fenchylalkohol* beobachtet. — *r-Fenchon*, aus Fenchelöl, zeigte $Sdp._{762}$ 194°, Smp. 6°, n_D 1,46237, $D.^{21}_{4}$ 0,9449, α_D + 58° 37'; ein anderes Präparat hatte Sdp. 191 bis 192°, n_D 1,46316, $D.^{21}_{4}$ 0,9448, α_D + 59° 14'. Der nach Wallach mit Na und A. daraus dargestellte *Fenchylalkohol* hatte Smp. 45°, $Sdp._{764}$ 201 bis 201,5°, $[\alpha]_D$ — 13° 50'. Die Verschiedenheiten der Angaben über den Smp. und das Drehungsvermögen des Fenchylalkohols hängen wahrscheinlich mit der teilweisen Racemisation zusammen. Neben dem festen Fenchylalkohol entstehen geringe Mengen flüssiger Prodd., $Sdp._{763}$ 199°, $D.^{18}_{4}$ 0,9565, n_D 1,476151, $[\alpha]_D$ + 1° 57'. Das nach Wallach [4]) mit PCl_5 aus Fenchylalkohol bereitete *Fenchylchlorid* war nicht einheitlich, $Sdp._{12}$ 45 bis 85°; es besteht aus einem Gemisch von Fenchen und Fenchylchlorid, $D.^{20}_{4}$ 0,9268, $[\alpha]_D$ — 16° 27'. Bei der Behandlung von Fenchylalkohol bei Zimmertemperatur mit konz. HCl setzte sich nicht aller Fenchylalkohol um, deshalb wurde auf dem Wasserbade erwärmt; das so dargestellte Fenchylchlorid hatte $Sdp._{15}$ 79 bis 83°, $D.^{20}_{4}$ 0,9835, n_D 1,47566, $[\alpha]^{20}_D$ — 26° 23'. Als Nebenprod. entstehen geringe Mengen höher sd. Verbb., $Sdp._{15}$ 82 bis 105°. In größeren Mengen entsteht letzteres beim Erhitzen von Fenchylalkohol mit HCl auf 150°; es ist ein *Dichlorid*, $C_{10}H_{18}Cl_2$, $Sdp._{12}$ 95 bis 110°, $D.^{18}_{4}$ 1,0021, n_D 1,48702, $[\alpha]_D$ — 16° 51', dessen Bildung durch Sprengung der im Fenchylchlorid angenommenen Diagonalbindung zu erklären ist. Das aus dem nach Wallach dargestellten Fenchylchlorid durch alkoh. KOH im Wasserbade regenerierte *Fenchen* hatte $Sdp._{764}$ 154 bis 158°, $D.^{20}_{4}$ 0,8654, n^{20}_D 1,46890, $[\alpha]^{20}_D$ — 25°. Außerdem wurde ein nicht umgesetztes *Fenchylchlorid*, Smp. 78 bis 79°, erhalten, das im Geruch an Bornylchlorid erinnerte. Das mit HCl erhaltene Fenchylchlorid lieferte bei der Zers. mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade dieselben Prodd., nur weniger Fenchen und mehr kristallisiertes Fenchylchlorid. Bei 150° mit alkoh. KOH behandelt wird alles Fenchylchlorid zers., das dabei entstehende Fenchen hat Sdp. 147 bis 156°, $D.^{19}_{4}$ 0,8488,

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1156 u. 74, 704. — [2]) J. pr. Chem. [2] 62, 1—30. — [3]) Daselbst [2] 60, 257; JB. f. 1899, S. 1996; Ber. 28, 1618; vgl. JB. f. 1895, S. 2017. — [4]) Ann. Chem. 263, 149; vgl. JB. f. 1891, S. 759.

n_D 1,45809, α_{D4}^{19} — 8° 18'. Nach diesen Beobachtungen
alkohol (I) isomere Fenchylchloride, das kristallisierte (II)
lich sekundär, das flüssige, mit alkoh. KOH leicht zers
nisch tertiärer Chloride (III bis V).





Die Konstitution der sich daraus durch HCl-Abspaltu
isomeren Fenchene ergibt sich leicht aus obigen Formeln. V
vorliegen, soll durch Oxydation ermittelt werden. Wi

V. C . Cl, H_2C, H_2C, $C(CH_3)_2$, CH . CH_3, CH_2, CH

Sdp. 144,5 bis 155°,
n_D 1,45699, $D._4^{20}$ 0,84
lagert, so bildet sich ein
$Sdp._{24}$ 79 bis 82°, n_D
— 22° 25', $D._4^{20}$ 0,9921,
KOH behandelt fast nu

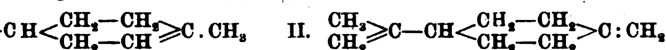
144 bis 155°, $D._4^{20}$ 0,8453, n_D 1,45559, $[\alpha]_D$ — 16° 25'
tertiäres Chlorid anzusprechen ist. Bei der Oxydation
Ag_2O liefert es *Isofenchylalkohol*, Smp. 65°. *Fenchylbro*
quantitativ aus Fenchylalkohol und HBr, $Sdp._{11}$ 92 bis 9
n_D 1,49880, $[\alpha]_D^{19,5}$ — 43° 17'. In geringer Menge bildet
Versuchstemperatur ein bei der Dest. im Rückstande ve
bromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, Smp. 49° (aus A.). Das mit alkoh. KO
bromid dargestellte *Fenchen* wurde in zwei Fraktionen zerl
bis 144,5, $D._4^{20}$ 0,8394, n_D 1,45129, $[\alpha]_D$ — 49° 59'. 2.
155°, $D._4^{20}$ 0,8478, n_D 1,45699, $[\alpha]_D$ — 31° 53'. Das au
147 bis 155°, und HBr gewonnene *Fenchylbromid* hatt
bis 91,5°, $Sdp._{15}$ 93 bis 94°, $D._4^{20}$ 1,2170, n_D 1,49665,
Die auf verschiedenem Wege erhaltenen Fenchylbromid
sich aber nur durch ihr Drehungsvermögen. Das aus le
erhaltene Fenchen hat Sdp. 143 bis 155°, $D._4^{20}$ 0,844
$[\alpha]_D$ — 26° 19'. Die Eigenschaften des Fenchens haben si
Durchgang durch die HBr-Verb. zugunsten den niedrig
verändert, was, wie durch besondere Versuche gezeigt
isomerisierende Wirkung des alkoh. KOH zurückzuführ

P. Genvresse. Über einen neuen Terpenalkohol
vate[1]). — Läßt man auf Pinen nitrose Dämpfe oder

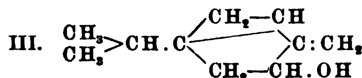
[1]) Compt. rend. 130, 918—920; Ann. chim. phys. [7] 2

ein neuer Terpenalkohol, *Pinenol*, $C_{10}H_{16}O$. Zu seiner Darst. NO_2 in gut gekühltes Pinen ein und destilliert darauf das mit Wasserdampf über, wobei zuerst Pinen, darauf Pinenol offhaltigen Verbb. verunreinigt übergeht. Pinenol ist eine lb gefärbte Fl. von angenehmem Geruch, Sdp.$_{740}$ 225°, Sdp.$_{38}$,9952, n_D 1,497, α_D —14,66°. Beim Behandeln des Pinenols ntsteht Cymol. *Pinenolacetat*, $C_{10}H_{15}O.OC_2H_3$, Sdp.$_{40}$ 150°. dation mit Chromsäure entsteht *Pinenon*, $C_{10}H_{14}O$, Sdp.$_{42}$ 132°, n_D 1,5002, α_D —21,12°. *Semicarbazon*, Smp. 82°. *Oxim*, α_D —22,3°, Sdp. 170°, ll. in Ä., weniger ll. in A., liefert mit *romid*, $C_{10}H_{14}Br_2NOH$, Smp. 152°, ll. in A. und Ä, und mit ine *Verb.*, $C_{10}H_{14}NO.CO.NH.C_6H_5$, Smp. 135°, ll. in A., wl. mit Benzoylchlorid ein *Benzoat*, $C_{10}H_{14}NO.CO.C_6H_5$, Smp. Ä., leichter in heißem A. *Pinenonoxim* bildet sich auch in enge direkt bei der Einw. von NO_2 auf Pinen. *Stlm.*

Semmler. Pseudo- und Orthoklasse der Terpene, Terpen-erpenketone usw.[1]). — Vf. nennt die Terpenverbb. mit der ung im Kern Ortho-Verbb., solche mit der Doppelbindung in ette Pseudoverbb. So ist Limonen der Formel I Ortholimonen. eudolimonen die Formel II zukommen würde. In vorliegender ng werden einige Repräsentanten der Pseudoklasse, die bisher oder gar nicht bekannt sind, näher beschrieben.



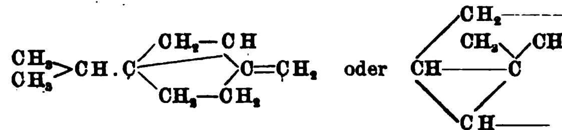
romm[2]) im Sabinaöl aufgefundene A. *Sabinol*, $C_{10}H_{16}O$, hat , n_D 1,488, Molekularrefraktion 46,5; berechnet für $C_{10}H_{16}O$ oppelbindungen 46,76, mit einer Doppelbindung 45,05. Bei ur einer Doppelbindung hat Sabinol wie Tanaceton einen be-Molekularbrechungsüberschuß. Das Verhalten des Sabinols staub und die aus dem Mol.-Gew. erhaltene Kurve sprechen undäre Natur des A., was auch aus den folgenden Versuchen Oxydiert man Sabinol unter Eiskühlung mit $KMnO_4$, so *binolglycerin*, $C_{10}H_{18}O_3$, Smp. 152 bis 153°, l. in W. und Bzl. s Glycerin in W. gelöst und mit Säuren behandelt, so bildet alkohol, Sdp. 244°, D. 0,972, n_D 1,521. Red. man Sabinol A., so entsteht *Tanacetylalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, Sdp. 208°, D. 0,920, Daraus geht hervor, daß Sabinol nur eine doppelte Bindung -Gruppe im Kern hat. Unter Berücksichtigung der Tanacetyl-el kommt ihm Formel III zu.



urde diese Annahme durch die Beobachtung, daß sich Sabinol en mit Zinkstaub in *Tanaceton*, Sdp. 203°, D. 0,918, n_D 1,46, Wird Sabinol in alkoh. Lsg. mit etwas H_2SO_4 erwärmt, so mol. — Aus dem etwa 30 Proz. betragenden Vorlauf des wurde durch fraktionierte Dest. ein Terpen $C_{10}H_{16}$, *Sabinen*,

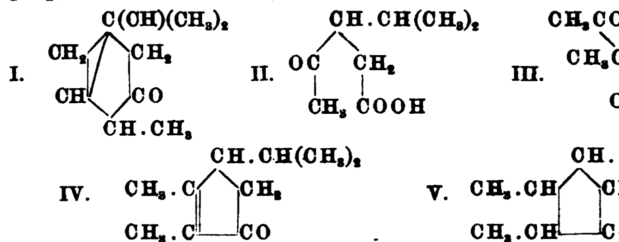
33, 1455—1467. — [2]) Ber. 31, 2029; vgl. JB. f. 1898, S. 2109.

abgeschieden, Sdp. 162 bis 166°, D. 0,840, n_D 1,4 refraktion 44,9, bildet ein öliges Dibromid. Mit KMn Sabinen zu *Sabinenglycol*, $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp.$_{15}$ 148 bis 150 W.), D. 1,021, n_D 1,402, Molekularrefraktion 47,97, geht Säuren erwärmt in einen *Alkohol*, $C_{10}H_{16}O$, Sdp. 242°, D. 0, Molekularrefraktion 46,80, über, der wegen seiner O Cuminaldehyd als *Dihydrocuminalkohol* angesprochen wu prod. bei der Darst. des Glycols entsteht *Sabinensäure*, C_1 (aus W.), die sich mit PbO_2 zu *Sabinenketon*, $C_9O_{14}O$, Sdp. 213°, D. 0,945, n_D 1,4629, Molekularrefraktion 40,2 Smp. 135 bis 137°. Sabinenketon ist linksdrehend, w und die anderen Abkömmlinge rechtsdrehend sind. B Sabinensäure im Vakuum entsteht neben anderen Pro Smp. 117 bis 118°. Aus diesen Untersuchungen schlie Sabinen die Formel



zukommt.

F. W. Semmler. Über Tanaceton und seine De Versuchen über die Konstitution des Carvo-Tanacetons, berichtet werden soll, hat sich ergeben, daß dem *Ta* stitution I zukommt, wie die folgenden Versuche bestät man das durch Umwandlung von Tanaceton mit Säu *thujon* mit Na und A. zu Thujamenthol, so ist das d *Thujamenthon* nicht identisch mit Tetrahydrocarvon, de thujon nicht mehr dem hydrierten Cymoltypus, wie das A Tanaceton, angehören. Da sich aus der Konstitution rückwärts Schlüsse ziehen lassen auf die Konstitution wurde ersteres mit $KMnO_4$ oxydiert. Dabei entsteht $C_{10}H_{16}O_3$, Sdp. etwa 273°, Smp. 43°. *Oxim*, $C_{10}H_{16}O_2NOH$ auch bei der Oxydation von Thujamenthon mit Bichro entsteht. Oxydiert man das Ketolacton weiter, so bildet $C_8H_{14}O_3$, die ein flüssiges Oxim gibt und mit alkalische propylbernsteinsäure oxydiert wird.



Vf. spricht deshalb die Säure $C_8H_{14}O_3$ als Isopropyl an, D.^{20} 1,05, n_D 1,4569, und schreibt dem Ketolacto

[1]) Ber. **33**, 275—277.

Formel III, dem Isothujon die Formel IV und dem Thujamenthon Formel V zu. *Stlm.*

L. Tschugaeff. Über das Thujen, ein neues bicyklisches Terpen [1]). — Die bisherigen Versuche [2]), Thujon in das entsprechende (bicyklische) Terpen überzuführen, führten nur zu monocyklischen Kohlenwasserstoffen, die dem Isothujon entsprechen und deshalb als *Isothujen* zu bezeichnen sind. Diese negativen Versuche veranlaßten Vf., für die Darst. des eigentlichen Thujens seine Xanthogenatmethode zu verwenden. *Thujon*, D_4^{20} 0,9166, n_D 1,45252, $[\alpha]_D$ 79,26°, wurde mit Na und A. zu Thujylalkohol, D_4^{20} 0,9210, n_D^{20} 1,4635, $[\alpha]_D + 69{,}49°$, Molekularrefraktion 46,10 (berechnet 45,45), red. 50 g dieses A. wurden in Toluol oder Xylol 20 Stdn. mit 8 g Na zum Sieden erhitzt und die Na-Verb. in bekannter Weise mit CS_2 und CH_3J in Rk. gebracht. Der so entstandene *Thujylxanthogensäuremethylester* wurde durch Wasserdampf destilliert, von flüchtigen Beimengungen befreit und darauf der trockenen Dest. bei etwa 190° unterworfen. Aus dem Destillat wurde durch fraktionierte Dest. das bisher unbekannte bicyklische *Thujen* abgeschieden von folgenden Eigenschaften: Sdp. 151 bis 152,5°, D_4^{20} 0,8275, n_D 1,45042, Molekularrefraktion 44,21 (berechnet 43,54), gibt kein kristallisiertes Nitrosochlorid, addiert zwei At. Br unter HBr-Entw., oxydiert sich leicht an der Luft unter Verharzung, ist gegen Säuren sehr unbeständig, bildet mit essigsaurer Hg-Acetatlsg. eine perlmutterglänzende, kristallinische Substanz. Wie alle Thujonderivate zeigt auch das Thujen eine Abweichung von der theoretisch berechneten Molekularrefraktion, die im Mittel 0,67 beträgt. Auch das Mol.-Vol. des Thujens spricht für die Zugehörigkeit zur Thujonreihe. Zum Schluß erörtert Vf. die Konstitution des Thujons und hält die von Semmler [3]) aufgestellte Formel für die wahrscheinlichste. *Stlm.*

Eugène Charabot. Einfluß einer wirksamen Vegetation auf die Bildung von Thujol und Thujon [4]). — Vf. folgert aus seinen früheren Untersuchungen über Umwandlungen von Terpenverbb. in den Pflanzen, daß in einer sehr lebhaften Entwickelungsperiode der grünen Teile von Pflanzen, die noch erhebliche Mengen Öl produzieren, eine Neubildung von Terpenalkoholen und Estern stattfindet, dagegen nur eine verhältnismäßig geringe Oxydation der Terpenalkohole zu Ketonen vor sich geht. An zwei Ölen von Artemisia absynthium, von denen das eine (I) nach einer sehr langsamen Entw., das andere (II) im Stadium der stärksten Entw. destilliert wurde, konnte Vf. seine Folgerungen bestätigt finden (s. Tabelle).

	I	II
D^{24}	0,9307	0,9253
Estergehalt (Thujylacetat)	9,7	13,1
Freies Thujol	9,0	9,2
Thujon	43,1	35,0

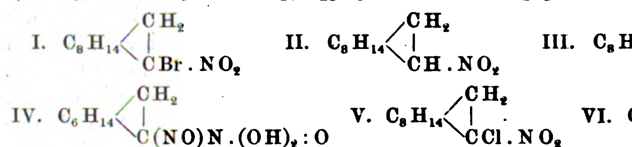
Stlm.

[1]) Ber. 33, 3118—3126. — [2]) Daselbst 25, 3343; JB. f. 1892, S. 1633; Ann. Chem. 272, 111; JB. f. 1892, S. 1025; Ann. Chem. 286, 107; JB. f. 1895, S. 2058. — [3]) Ber. 33, 275; vgl. vorangehendes Referat. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 23, 474—481; Compt. rend. 130, 923—926.

Terpene.

C. Glücksmann. Über die Einwirkung von De
reagens auf die Terpene [1]). — Vf. hat das genannte Rea
20 ccm konz. H_2SO_4, 100 g H_2O) auch auf äth. Öle ei
und gefunden, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur be
Schütteln weiße Niederschläge entstehen. Das Reagens
spezifisch für Aldehyde und Ketone, da auch Terpen die
Da E. Burgess das Denigèssche Reagens in seinem V
verschiedene aromatische Verbb. geprüft hat und hier
erhalten hat, so sieht Vf. von einer weiteren Bearbeitu
jedoch, daß die Einw. der Terpene auf das genannte Rea
nur ein Reduktionsprozeß ist.

Martin Onslow Forster. Studien in der Camphan
camphan [2]). — Die durch Einw. von K-Hypobromit au
entstehende Verb. ist *Bromnitrocamphan* (I), obgleich e
mannsche Rk. für Nitrosoverbb. gibt. Wird Bromnit
alkoh. KOH behandelt, so bildet sich *1-Nitrocamphan*
campherartig riechende Substanz, Smp. 147 bis 148°,
A.), gibt die Liebermannsche Rk. für Nitrosoverbb., wl.
HNO_3, l. in H_2SO_4, aus der es mit W. wieder ausgefäl
es 12 Stdn. mit alkoh. KOH gekocht, so entsteht Campl
Lsg. von Nitrocamphan in wäss. KOH angesäuert, s
Pseudonitrocamphan (III) aus, Smp. 74°, ll. in den organi
mitteln, isomerisiert sich aber in Lsgg. schnell zu Nitroca
die optische Drehung nicht genau hat bestimmt werde
etwa — 94,9° (in A.); das K-Salz ist ll. in kaltem W. und A
(in A.). *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{21}O_3N$, dickes Öl; $[\alpha]_D$ — 19

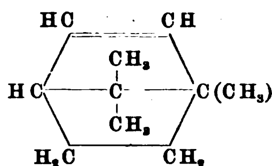


Mit NOOH entsteht eine Verb., Smp. unscharf bei 70°,
lich ein *Hydrat* des *Pseudonitrols* (IV) ist. Bei der Oxydat
nitrocamphan mit $KMnO_4$ entsteht Campher. Wird zu e
Lsg. von Natriumhypochlorit Campheroxim und KOH ge
sich nach 12 Stdn. ein kristallinischer Niederschlag von
camphan (V), Tafeln, Smp. 217°; $[\alpha]_D$ — 53,1° (in A.), [
Bzl.), gibt die Liebermannsche Rk. Analog bildet si
hypobromit *1,1-Bromnitrocamphan* (I), Smp. 220°; $[\alpha]_D$ –
Bei der Reduktion mit Zn und Eisessig liefert es Camph
allein je nach den Versuchsbedingungen Campheroxim,
amin oder Bornylamin. *1,1-Jodnitrocamphan* (VI), analog
Halogenverbb. dargestellt, bildet, aus A. kristallisiert, gel
Smp. 179°; $[\alpha]_D$ — 10,8° (in A.), $[\alpha]_D$ — 15,0° (in Bzl.), gi

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. **38**, 1085—1087. — [2]) C
251—266.

Rk., zers. sich, dem Licht ausgesetzt, besonders in Lsg. der Reduktion von Nitrocamphan mit Aluminiumamalgam in entsteht 1-Hydroxylaminocamphan (β-Bornylhydroxylamin), 2 .NHOH, Tafeln, Smp. 154° (aus P. Ä.), l. in heißem W. Die red. $FeCl_3$, ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. und Fehling-
Stlm.

Wagner und Waclaw Brykner. Bornylen, ein neues – Schon in einer früheren Abhandlung [2]) wurde gezeigt, daß zen von Bornyljodid mit alkoh. KOH neben Camphen geringe er anderen Verb. entstehen, die als das direkt aus dem Jodid Terpen angesprochen wurde. Wird Bornyljodid (= Pinen- mit K-Phenolat zers., so bildet sich ausschließlich Camphen. gegen 240 g Bornyljodid mit 120 g KOH in 180 g A. auf 170° bildet sich ein festes Kohlenwasserstoffgemenge, Sdp. 152 9 g), und eine aus dem Äthyläther des Borneols oder Iso- stehende Fraktion vom Sdp. 200 bis 210°. Aus dem Kohlen- gemenge wurde durch Überführung des darin enthaltenen in Isoborneol mittels H_2SO_4-haltigen Eisessig und darauf ktionierte Dest. ein neues Terpen, liert, Smp. 97,5 bis 98°, $Sdp._{750}$ 0°, das von $KMnO_4$ leicht oxydiert ktiver Camphersäure, Smp. 182°, Camphersäureanhydrids 220 bis neuen Terpen, *Bornylen* genannt, ff. nebenstehende Formel zu. Es h mit dem von Tschugajew [3]) aus Bornylxanthogensäure- enen Terpen von Smp. 103 bis 104° und Sdp. 149°. *Stlm.*

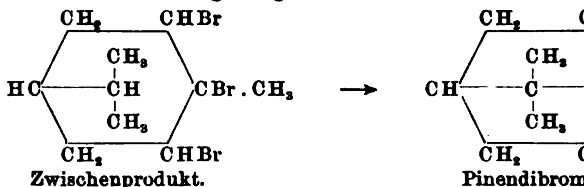


onowalow. Eine bequeme Methode zur Erlangung des und Menthens aus den entsprechenden Alkoholen [4]). — Beim von *Borneol* aus Campher mit 2 Tln. H_2SO_4, die mit 2 Voll. war, unter Umschütteln auf 60 bis 100° während 6 Stdn. Vf. 20 Proz. der theoretischen Ausbeute an *Camphen*. Das e sehr bequeme Methode, vom Campher zum Camphen zu Unter denselben Bedingungen wurde während 8 bis 9 Stdn. ehandelt, wobei 91 Proz. der theoretischen Ausbeute an erhalten wurden. Dieses Verfahren ist auch für die Um- von anderen AA. in Kohlenwasserstoffe anwendbar, ebenso arst. von *Methylhexamethylenketon* aus *Pulegon*, worüber noch erden wird. *Lw.*

Semmler. Zur Camphenfrage [5]). — Pinendibromid wurde ngaben von Wallach [6]) dargestellt und zu Hydrocamphen wie früher beim Pinenchlorhydrat beschrieben. Das so er- *drocamphen*, $C_{10}H_{18}$, Sdp. etwa 160°, Smp. etwa 151°, ist nit dem aus Pinenchlorhydrat erhaltenen Kohlenwasserstoff.

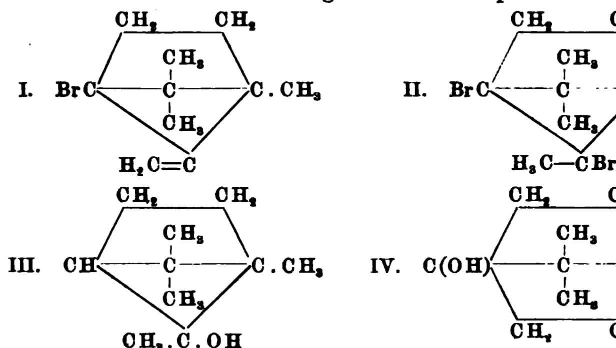
33, 2121—2125. — [2]) Ber. 31, 2316; vgl. JB. f. 1898, S. 1940. — zeit. 24, 519. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 74—75. — [5]) Ber. 432. — [6]) Ann. Chem. 264, 1; vgl. JB. f. 1891, S. 763.

Hieraus folgt, daß Pinendibromid dem Camphertypus ang
dem Pinen durch Umlagerung entstanden ist:



Zwischenprodukt. Pinendibrom

Red. man Bromcamphen mit Na und A., so bildet sich wi
Smp. etwa 50°, Sdp. etwa 150°. Hieraus folgt, daß im Br
ein Derivat des Camphens vorliegt. *Camphendibromid*
wenn man auf Camphen in Eisessig Brom einwirken läßt
heißem A., Smp. 90°, $Sdp._{15}$ 153 bis 155°, spaltet bei
Chinolin HBr ab unter Bildung von Bromcamphen.



Gegen alkoh. KOH ist Camphendibromid beständig; bei
mit Na und A. bildet sich wieder Hydrocamphen, Smp. 1
160°. Daraus folgt, daß im Camphendibromid das Ko
des Camphers vorliegt. Es muß also bei der Einw. von E
camphen eine Rückwärtsbildung des Camphentypus in
typus stattgefunden haben. Camphenbromhydrat, dur
HBr auf eine alkoh. Lsg. von Camphen erhältlich, Smp
mit alkoh. KOH HBr ab unter Regenerierung von Ca
bei der Reduktion mit Na und A. entsteht im wesentlic
Camphenchlorhydrat liefert dagegen bei der Reduktion
camphen, Smp. 150°. — Werden 7 g konz. H_2SO_4 in 50
gelöst, und fügt man dann Camphen hinzu und kocht
Stunden, so bildet sich Camphenäthyläther, $C_{10}H_{17}.OC_2$
200°, D. 0,896, n_D 1,4589. Zur Oxydation von *Isoborne*
fügt man zu einer Lsg. von Isoborneol in Eisessig unte
berechnete Menge $KMnO_4$. Für Isoborneol kommen di
und IV in Betracht. Die Formel III ist vom Camphentypus
vom Camphertypus abgeleitet.

L. Bouveault. Die Einwirkung rauchender Sal
Camphen [1]). — Gibt man Camphen, Smp. 50°, in Chlf. ge

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 535—540.

Portionen in gut gekühlte rauchende HNO_3, gießt dann das Rk.-Prod. in W. und wäscht die Chlf.-Lsg. mehrere Male mit Sodalsg. aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chlf. ein Öl, das aus einem Additionsprod. von Camphen mit HNO_3 besteht. Bei der Dest. im Vakuum oder mit Wasserdampf zers. sich ein Teil in seine Komponenten, ein anderer Teil ist unverändert flüchtig, Sdp.$_{10}$ 100 bis 110°. Dies ist das beständige *Nitrat des Camphens*, $C_{10}H_{16}.NO_3H$. Beim Verseifen des Nitrats mit alkoh. KOH resultiert Camphen, kein Campher, der sich unter Zugrundelegung der alten Camphenformel aus dem Nitrat eines sekundären A. bilden müßte. Man muß daher das Nitrat als Salpetersäureester eines tertiären A. betrachten, was mit Wagners Camphenformel übereinstimmt. Vf. nimmt auch an, daß Camphen und Isoborneol verschiedene Kerne besitzen und daß *Borneol* und *Isoborneol* stereoisomer, nicht strukturisomer sind, so daß bei der Oxydation derselben zu Campher keine molekularen Umlagerungen vor sich gehen. *Stlm.*

L. Keutmann. Darstellung von Terpinhydrat [1]). — Vf. verwendet zur Darst. des genannten Prod. an Stelle des neben Terpentinöl und HNO_3 sonst üblichen A. eine H_2O_2-Lsg. *Tr.*

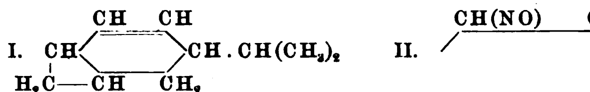
O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 49. Abhandlung. I. *Über Phellandren.* [Mitbearbeitet von H. und E. Lauffer.] [2]) — Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung dienten phellandrenhaltige Fraktionen des Eukalyptusöles. Das daraus nach dem früher beschriebenen Verfahren [3]) dargestellte *Phellandrennitrit* ist bimol.; Mol.-Gew. in Bzl. gefunden 410,25 bzw. 412,47, berechnet auf $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2$ 424. Phenol eignet sich zur Bestimmung des Mol.-Gew. weniger gut, da das Nitrit in Phenollsg. nicht haltbar ist. Läßt man NH_3 (D. 0,93) auf Phellandrennitrit einwirken, so bildet sich unter N_2O-Entw. ein brauner Sirup, der mit einer weißen amorphen Substanz durchsetzt ist; diese weiße Substanz wurde mittels Chlf. von den braunen Massen getrennt; sie ist in allen Lösungsmitteln unl. und verwandelt sich bald in eine rotbraune, zähe Masse, die beim Kochen mit W., Säuren oder Alkalien sich zers. in eine *Verb.* $C_{10}H_{15}NO_2$, die identisch mit Pescis *Nitrophellandren* [4]) ist. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von Acetylchlorid auf Phellandrennitrit und Behandeln des Rk.-Prod. mit Wasserdampf. Phellandrennitrit verhält sich demnach analog wie Anetholnitrit [5]), doch ist die Auffassung Pescis, daß die Verb. $C_{10}H_{15}NO_2$ Nitrophellandren ist, nach früheren (loc. cit.) und den folgenden Versuchen unhaltbar. Wahrscheinlich liegt die Gruppierung

```
—C——CH—          —C——CH
 ||   |     oder   |\O/     vor.
 NO—O              NO
```

Wird Phellandrennitrit mit HNO_3 (D. 1,38) oxydiert, so entstehen neben Säuren neutrale stickstoffhaltige Substanzen, die durch Kristallisation aus heißem A. zerlegt wurden in a) eine leichter l. Verb., Smp. 88 bis 89°; b) eine schwerer l., Smp. 136 bis 137° (unter Zers.). Beide Verbb. scheinen die Zus. $C_7H_{10}N_2O_4$ zu haben und geben die Liebermannsche Rk. Aus den sauren Rk.-

[1]) Pharm. Zeitg. 45, 296—297. — [2]) Ann. Chem. 313, 345—370. — [3]) JB. f. 1896, S. 1531. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 227; JB. f. 1886, S. 613. — [5]) Ber. 20, 2982; vgl. JB. f. 1887, S. 1328.

Prodd. werden isoliert: *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2$, I
$C_4H_8O_2$, Sdp. 148 bis 152°, *Isopropylbernsteinsäure*, C_7H_1
bis 116°, und eine damit isomere Säure, Smp. 85 bis 88°, in
aktive (—) Isopropylbernsteinsäure vorliegt. Zur Isolieru
Verhalten des Ca-Salzes benutzt, das in kaltem W. sehr
Bei der Oxydation des Phellandrennitrits mit $KMnO_4$ bi
propylbernsteinsäure.



Aus diesen und früher mitgeteilten Tatsachen leitet Vf
Phellandren wahrscheinlichste Konstitution Formel I ab
dem Phellandrennitrit die Konfiguration II zu. — II. I
Terpinennitrosits. (Mitbearbeitet von H. Lauffer). 15 g Te
wurden mit 30 g Na in 300 ccm A. red. und darauf mit
destilliert. Das Destillat wurde in wäss. Oxalsäurelsg. auf
die neutralen von den basischen Prodd. durch Ausäthern
aus der sauren Lsg. frei gemachte *Base*, $C_{10}H_{17}NH_2$, Sdp.
D. 0,8725, n_D^{20} 1,4717; *Carbamid*, $C_{10}H_{17}NH.CONH_2$, Sr
Methylalkohol), wurde mit HNO_2 in den zugehörigen A. ü
dieser mit CrO_3 oxydiert. Es entstand ein Keton von car
Geruch, Oxim, Smp. 96 bis 98°. Aus den neutralen Red
wurde neben *Cymol* ein *Keton*, $C_{10}H_{16}O$, isoliert, Sdp. 2
Oxim, Smp. 83 bis 84°; *Semicarbazon*, Smp. 173°, ist n
mit dem aus der Base erhaltenen Keton. — III. *Beobach*
Pinenreihe. (Mitbearbeitet von Alfred Schäfer). a) *Über*
des Pinens. Wird Terpentinöl unter den von v. Baeyer [1])
Bedingungen mit $KMnO_4$ oxydiert, so geht beim Verdamp
dationsflüssigkeit neben unverändertem Pinen ein campher
des *Keton*, $C_9H_{14}O$, über, das aus seinem *Semicarbazon*
Smp. 188°, regeneriert, bei 209 bis 211° sd.; *Benzylidenv*
Smp. 107°, das identisch ist mit *Nopinon* [1]). b) *Über Pinonca*
Reduktion von Nitrosopinenbromid. Pinocamphonoxim [2]) ge
duktion mit Na und A. in *Pinocamphylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$,
stoff der Base, $C_{10}H_{17}NH.CONH_2$, Smp. 204°; *Acetylverb*
$.COCH_3$, Smp. 120°. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 spaltet
oxim W. ab unter Bildung von *Pinocamphonitril*, $C_{10}H_1$
bis 226°; beim Erhitzen mit Na-Alkoholat läßt sich das N
campholensäure, $C_9H_{15}COOH$, verseifen, deren *Amid*, übe
dargestellt, bei 116° schm. — Die bei der Reduktion von
bromid neben Bihydrocarvon entstehende *Base* vom Sdp.
keine einheitlichen Derivate. Das Carbamid lieferte Frak
Smpp. zwischen 129 und 154° lagen. Die Zus. einer *Benz*
123°, deutete auf das Vorhandensein einer *Base*, $C_{10}H_{15}NH$
Umsetzung der Base mit $NaNO_2$ und Oxydation des ent

[1]) Ber. 29, 22; JB. f. 1896, S. 1543. — [2]) Ann. Chem.
JB. f. 1898, S. 2078.

wurde *i-Carvon* erhalten, Smp. 93°. Daraus ist zu schließen, daß die Base *Carvylamin* ist, wahrscheinlich gemischt mit etwas Bihydrocarvylamin. *Stlm.*

M. Guerbet. Über die Santalene [1]). — Das spez. Gew. des zu der früheren Untersuchung [2]) gebrauchten Sandelholzöles ist fälschlich mit 0,9684 angegeben, es beträgt 0,9871. Erhitzt man α- und β-Santalen mit Eisessig oder besser Essigsäureanhydrid auf 180 bis 190°, so bilden sich die Acetate der Santalene, $C_{15}H_{24}C_2H_4O_2$; *α-Santalenacetat*, Sdp.$_{14}$ 164 bis 165°; *β-Santalenacetat*, Sdp.$_{14}$ 167 bis 168°. Trockene HCl bildet mit den Santalenen flüssige *Verbb.*, $C_{15}H_{24}.2HCl$, $\alpha_D + 6°$ bzw. $+ 8°$. *Nitrosochloride* wurden in einer Ausbeute von 50 Proz. erhalten, wenn die Kohlenwasserstoffe, in P. Ä. gelöst, mit Nitrosylchlorid, in demselben Lösungsmittel gelöst, versetzt wurden: *α-Santalennitrosochlorid*, $C_{15}H_{24}NOCl$; Prismen aus Bzl., Smp. 122°; *α-Santalennitrolpiperidid*, $NO.C_{15}H_{24}.N.C_5H_{10}$, Nadeln aus A., Smp. 108 bis 109°. *β-Santalennitrosochlorid*; β-Santalennitrosochlorid existiert in zwei isomeren Modifikationen vom Smp. 152 bzw. 106°; die Nitrolpiperidide schm. bei 101° bzw. 104 bis 105°. *Stlm.*

H. v. Soden und W. Rojahn. Über das Sesquiterpen des Ingweröles [3]). — Ein von Thresh schon erkanntes Terpen erhielten Vff., als sie Anteile des genannten Öles, die bei 8 bis 10 mm bei 120 bis 125° übergingen und nur noch wenig Ingwerölgeruch besaßen, mit alkoh. KOH verseiften und das verseifte Öl dann von neuem destillierten. Dieses als *Zingiberen* bezeichnete Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, bildet ein farbloses, dünnflüssiges, zur Verharzung neigendes Öl, D.^{15} 0,872, dreht 69° nach links, in 90%igem A. 1 : 16 l., Sdp. 269 bis 270°, Sdp.$_{14}$ 134°. Es enthält 2 Äthylenbindungen und liefert ein nicht kristallisierendes, dickflüssiges Tetrabromid; gleichfalls nicht fest sind die HCl- und HBr-Prodd. Die niedrig sd. Vorläufe des Ingweröles enthalten d-Camphen und Phellandren, sowie geringe Mengen aldehydischer Substanzen. *Tr.*

Ätherische Öle, Kautschuk.

Schimmel u. Co. Ätherische Öle [4]). — Im Jahresbericht des botanischen Gartens in Buitenzorg für 1898, S. 28, wird über zwei Basilikumöle berichtet: *Ocimum Basilicum*; von den Eingeborenen „Selasih Mekah" genannt, liefert bei der Dest. 0,18 bis 0,32 Proz. ätherisches Öl, D.^{26} 0,90; α_D — 30,5 bis 36° ($l = 200$ mm); enthält 30 bis 40 Proz. *Eugenol* und einen bei 190° siedenden Körper. Eine andere Varietät von Ocimum Basilicum lieferte etwa 0,2 Proz. eines nach Fenchel riechenden Öles, D.^{25} 0,948, Sdp. 214 bis 218°, und bestand hauptsächlich aus *Methylchavicol*. — Ein von Java stammendes *Citronellöl*, aus einem Citronellgras, „Maha pangin" genannt, destilliert, liefert ein Öl von D. 0,894;

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 540—542; Compt. rend. 130, 1324; J. Pharm. Chim. [6] 11, 595—599. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 217; vgl. diesen JB., S. 1337. — [3]) Pharm. Zeitg. 45, 414—415. — [4]) Geschäftsbericht von Schimmel u. Co., Leipzig, April 1900.

α_D — 3°, das bis 91 Proz. acetylierbare Bestandteile enthält. Es besteht aus 30 bis 40 Proz. *Geraniol*, 50 bis 55 Proz. *Citronellal* und etwa 0,8 Proz. *Methyleugenol*. — Süßes *Pomeranzenschalenöl* enthält *Anthranilsäuremethylester*. — Die von J. Walther[1]) empfohlene Methode zur Bestimmung von Citral im *Citronenöl* liefert keine brauchbaren Resultate. Parry[2]) schlägt vor, von 200 ccm Citronenöl 175 ccm im Vakuum abzudestillieren und 10 ccm des Rückstandes mit einer Lsg. von 5 g Cyanessigsäure und 5 g KOH in 30 ccm W. in einem Cassiaölkölbchen durchzuschütteln und den nicht in Lsg. gegangenen Teil des Öles an der Skala abzulesen. Die Citral- bzw. Aldehydbestimmungsmethode von Soldaini und Berté[3]) mit Hilfe von Kaliumbisulfit gibt keine brauchbaren Resultate. — Über neue Eukalyptusöle berichtet Baker[4]): Öl von *Eucalyptus Smithii* (Ausbeute 1,353 Proz.) enthält 70 Proz. *Cineol* und etwas *d-Pinen*. Öl von *Eucalyptus Dawson*, „Slaty Gum“ genannt (0,172 Proz. Ausbeute), hat $D.^{15}$ 0,9414; enthält kein Cineol, aber viel *Phellandren* und Sesquiterpen. Öl von *Eucalyptus Camphora*, „Sallow“ oder „Swamp Gum“ genannt (Ausbeute 0,398 Proz.), hat D. 0,916; enthält *Pinen*, *Cineol* und etwa 18 Proz. *Eudesmol*. Eudesmol wurde von Smith[5]) in verschiedenen Eukalyptusarten aufgefunden. Als Ausgangsmaterial für die Darst. größerer Mengen diente das Öl von *Eucalyptus macrorrhyncha*, aus dem das Eudesmol durch Ausfrieren gewonnen wurde. Seideglänzende Nadeln aus A., Smp. 79 bis 80°, leicht sublimierbar, optisch-inaktiv, Zus. $C_{10}H_{16}O$. Liefert mit starker HNO_3 ein *Dinitroprod.*, $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$, Smp. 90°, l. in A., Ä., Aceton. Der Sauerstoff ist weder alkoh. noch ketonischer Natur. Mit Brom in Eisessig entsteht ein *Dibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2O$, Smp. 55 bis 56°; bei der Oxydation mit verd. HNO_3 bildet sich eine *Säure*, Smp. 165 bis 168°, die vielleicht mit *i-Camphoronsäure* identisch ist. Es wird angenommen, daß Eudesmol ein Zwischenprod. bei der Bildung des Cineols ist. — *Löffelkrautöl*, aus einjährigen frischen Pflanzen, ohne Zusatz von Senfsamen in einer Ausbeute von 0,04 Proz. destilliert, hatte $D.^{15}$ 0,933 bis 0,950; α_D + 52° 38' bis + 54° 38'. — Aus den zwischen 220 und 250° siedenden Anteilen des *Sadebaumöles* wurde mit Bisulfit ein im Geruch an Cuminaldehyd erinnerndes Öl isoliert, das folgende Eigenschaften hatte: $Sdp._{20}$ 127 bis 129°; $D.^{16}$ 0,9163; α_D + 11° 40'. *Phenylhydrazon*, leicht zersetzlich, Smp. 40 bis 45°; *Oxim*, Smp. 85°. — In dem von Parry[6]) dargestellten Phenylurethan des *Santalols*, Smp. 237°, liegt möglicherweise Diphenylharnstoff, Smp. 235°, vor, eine Verb., die aus Carbanil durch Aufnahme von W. entsteht. Beim Verseifen eines mit Essigsäureanhydrid acetylierten, vorher über die Phtalestersäure gereinigten Santalols wurde ein Gehalt von 103,5 Proz. Santalylacetat ermittelt, ein Befund, der die Richtigkeit der Zus. $C_{15}H_{26}O$ zweifelhaft erscheinen läßt. — In den Dest.-Wässern des *Vetiveröles* wurden *Furfurol*, *Methylalkohol* und *Diacetyl* nachgewiesen. — Eine aus Bombay stammende, stark aromatisch riechende Droge, die als „Wartara Seeds“ bezeichnet war, ist zweifellos mit den Früchten

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 621; vgl. JB. f. 1899, S. 2046. — [2]) Chimist and Druggist 56, 376. — [3]) Boll. chim. farm. 38, 537; vgl. JB. f. 1899, S. 2044. — [4]) Proceed. of the Linnean Soc. of New South Wales 1899, II, 292. — [5]) J. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33, 86. — [6]) Chimist and Druggist 55, 1023.

thoxylum alatum R. (Xanthoxylum acanthopodium D. C.) iden-
3ei der Dest. liefert die Droge 2 Proz. eines nach Coriander
en äth. Öles, D.[15] 0,8714; α_D + 6° 31′, Verseifungszahl 27,
5 bis 130°; enthält *Dipenten* und *d-Linalool*. *Stlm.*

immel u. Co. Ätherische Öle [1]). — *Darwiniaöle* sind von
ker und H. G. Smith [2]) untersucht. *Darwinia fascicularis*
ei der Dest. ein angenehm riechendes Öl (Ausbeute 0,3 bis
), D.[19] 0,915, α_D + 1,2° (nach dem Entfärben mit KOH-Lauge
), das 57 bis 65 Proz. *Geranylacetat* und 13 Proz. *Geraniol*
Das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. (Ausbeute 0,313 Proz.)
0,8734; α_D — 6,5°; Verseifungszahl 14,5 bis 16; enthält *l-Pinen*
rscheinlich *Linalool*. — Die von Parry empfohlene Methode
immung von Citral im *Citronenöl* mittels Cyanessigsäure liefert
auchbaren Resultate. Benzaldehyd liefert mit Cyanessigsäure
s, kristallisiertes Kondensationsprod., Smp. 182°; Cuminaldehyd
taldehyd intensiv gelb gefärbte Kristalle, Smp. 203°. — *Süßes*
zenöl (vgl. C. Stephan, J. pr. Chem. [2] 62, 523; dieser JB.,
. — *Eukalyptusöle*. 1. Öl von Eucalyptus bicolor, D. 0,8866,
50′, unl. in 70%igem, l. in 9 Tln. 80%igem A., enthält viel
ren und etwas *Cineol*. 2. Öl von einem Eucalyptus, der als „Red
Tenterfield" bezeichnet wird, D. 0,9144, α_D — 2° 38′, unl. in
m, l. in 1 Tl. 80%igem A., riecht nach Cuminaldehyd und
Cineol, aber kein Phellandren. 3. Öl von Eucalyptus oreades
) (Ausbeute 1,16 Proz.), D.[15] 0,8869, α_D — 25,6°, enthält *Phel-*
und etwas *Eudesmol*. 4. Öl von Eucalyptus maculosa R. T. B.,
Gum" (Ausbeute 1,06 Proc.), hat rektifiziert D.[15] 0,9075, α_D
enthält wenig *d-Pinen* und 45,5 Proz. *Cineol*. — *Kaempheriaöl*,
Vurzel von Kaempferia Galanga L., enthält nach Untersuchungen
an Romburgh ein zum Teil erstarrendes äth. Öl. Die Kristalle
sich als *p-Methoxyzimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3$, Smp. 50°
Die flüssigen Anteile des Öles enthielten Terpene, wahrschein-
uiterpen und eine niedrig schmelzende Säure. — Die höher wie
sd. Fraktionen des verseiften *Linaloeöles*, D. 0,9177, α_D + 12° 6′,
zu 29,89 Proz. aus *Geraniol*, mit Hilfe des phtalestersauren
abgeschieden, und zu 60 Proz. aus *d-Terpinol*, Smp. 35°. —
der Gewinnung des *Sadebaumöles* zuerst übergehenden Anteile
Diacetyl. *Stlm.*

gène Charabot. Untersuchungen über die Wanderungen und
ungen der Terpenverbindungen in der Pfefferminze [4]). — Es
vier Öle aus verschieden weit entwickelten Pflanzen untersucht,
nde Eigenschaften hatten (s. umstehende Tabelle). Daraus er-
ch folgende Schlußfolgerungen: Im Anfang der Vegetation ist
eich an freiem *Menthol*, arm an Estern. *Menthon* existiert nur
ger Menge. Im Verlauf der Entw. nimmt der Estergehalt in
tern zu, während das Öl in den Blüten wieder ärmer an Estern

---

eschäftsbericht von Schimmel u. Co., Leipzig, Oktober 1900. —
Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33 (1899), 163. —
. of the Linnean Soc. of New South Wales 1899, S. 596. — [4]) Bull.
[3] 23, 466—474; Compt. rend. 130, 518—519.

wird, aber der Gesamtalkohol nimmt ständig ab, der
wird dagegen größer, hauptsächlich in den Blüten.

	Öl aus Pflanzen vor dem Erscheinen der Knospe	Öl aus knospentragende Pflanzen	
		aus den Blättern	aus den Blüten
D.[18]	0,9025	0,9016	0,9081
α_D (l = 100)	— 24° 10′	— 26°	— 20° 15′
Methylacetat	3,7 Proz.	10,3 Proz.	7,5 Proz.
Freies Menthol . . .	44,3 „	42,2 „	29,9 „
Menthon	5,2 „	4,2 „	16,7 „

Utz. Beiträge zur refraktometrischen Untersuchu
Öle[1]). — Vf. hat bei einer großen Anzahl solcher Öle
indices bestimmt und ist der Ansicht, daß dieselben neben
suchungsmethoden ein nicht zu unterschätzendes Hilfsmit
der Reinheit bieten können. Es zeigte sich, daß man bei
Schluß auf das Alter aus dem Brechungsindex ziehen k
vom jüngsten zum ältesten Öle kontinuierlich steigt. Bei d
der Refraktion sei die Angabe der Temperatur von groß
Die Beobachtungen des Vfs. sind in einer Tabelle zusamm

Alfred C. Chapman und H. E. Burgess. Üb
besserten Absorptionsapparat zum Gebrauche bei der Anal
schen Öle[2]). — Dieser App. bezweckt, gewisse Bestandtei
Hilfe geeigneter Reagenzien zu absorbieren, und gestatt
Ablesung des unabsorbiert gebliebenen Teiles. Der Ap
einer Flasche von 250 ccm Inhalt, die mittels eines seit
rohres mit einem Niveaugefäß in Verb. steht und auf d
fassendes, unten birnförmig erweitertes Meßrohr aufg
kann. Bei Ausführung der Bestimmung kommen 25 c
Flasche und werden mit einer genügenden Menge des Reag
Durch Heben des Niveaugefäßes bringt man hierauf den
Teil der Fl. in das Meßgefäß und ermittelt die Vol.-Abn

Neumann Wender und Georg Gregor. Über eine
zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles in D
würzen[3]). — In einem besonderen App., einem Kuge
Kugeln, zwischen dessen erster und zweiter Kugel eine Sk
ist, wird das äth. Öl mit P.Ä. (0,640 bis 0,670) ausge
diesem Zwecke wird die zu einem groben Pulver zerklei
in einem Extraktionsapp. mit 95%igem A. ausgezogen,
auf ein bestimmtes Vol. gebracht und ein aliquoter Te
dampfstrome destilliert. Von dem Destillat wird hierauf
dem Verdünnen mit W. mittels P.Ä. extrahiert. Aus der
kann man den Ölgehalt berechnen.

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 15, 441—442, 453—455. — [2]) Analyst 2
[3]) Pharm. Post 33, 343—345.

Karl Mann. Über quantitative Bestimmung ätherischer Öle in Gewürzen. (Vorläufige Mitteilung [1]). — Die zu untersuchenden Gewürze werden entsprechend zerkleinert, mit hanfgroßen Bimssteinstücken gemischt und in einem speziell für diesen Zweck konstruierten App. mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird in einem graduierten Cylinder aufgefangen, ausgesalzen und mit Rhigolen durchgeschüttelt. Ein aliquoter Teil des Rhigolens wird abpipettiert und durch Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes verdunstet. Aus der so erhaltenen Menge äth. Öls wird der Prozentgehalt des Gewürzes berechnet. *Stlm.*

Cathelineau und Hausser. Studien über das Cadelöl [2]). — Die in NaOH-Lauge l. Anteile des *Cadelöls* (19 ccm aus 400 ccm Öl) stellen frisch bereitet ein braunes, klebriges Harz dar, das an der Luft rasch eintrocknet und gepulvert werden kann. 10 g dieses Harzes werden in 150 ccm 2 %iger NaOH-Lauge gelöst, mit 100 ccm Ä. überschichtet und allmählich unter fortwährendem Umschütteln angesäuert. Dadurch wurde ein in Ä. l. und ein darin unl. Teil erhalten. Der in Ä. l. Teil (8 ccm) stellt ein halbflüssiges, angenehm riechendes Prod. dar, das noch nicht näher untersucht ist. Der in Ä. unl. Teil ist eine schwache *Säure* der Zus. $C_{12}H_{11}O_3$ oder $(C_{12}H_{11}O_3)_x$, unl. in Ä., wl. in A., ll. in Chlf. Aus ihren alkalischen Lsgg. abgeschieden, stellt die Säure braune amorphe Flocken vor. In kaltem W. ist sie unl., bei längerem Kochen löst sie sich dagegen etwas, und diese Lsg. bleibt in der Kälte bestehen, durch Zusatz von Säuren und Salzen wird dagegen die Säure wieder ausgeschieden. Wird die Säure frisch dargestellt und unter W. mit Ä. behandelt, so absorbiert sie eine gewisse Menge Ä., die sie energisch zurückhält. Erst beim Erwärmen entweicht der Ä. unter starkem Geräusch, und gleichzeitig wird die vorher amorphe Säure in eine mikrokristallinische umgelagert. *Stlm.*

Georg Fendler. Über die Bestandteile des Cascarillöls [3]). — Das untersuchte *Cascarillöl*, das äth. Öl der Rinde von Croton Eluteria Bennet, hatte folgende Eigenschaften: $D.^{15}$ 0,914, $D.^{20}$ 0,911, $[\alpha]_D + 4{,}81'$; das Öl sd. von 160 bis 315°. Zur Isolierung der freien Säure wurde das Öl in Ä. aufgenommen und mit Soda extrahiert. Durch fraktionierte Dest. der Rohsäuren wurden isoliert eine der Undecylensäure isomere flüssige Säure, *Cascarillsäure*, $C_{11}H_{20}O_2$, Sdp. 270°, Smp. — 15°, $D.^{20}$ 0,9324, und *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, Smp. 59°, die im Dest.-Rückstand verblieb und wahrscheinlich mit *Stearinsäure* vermischt war; Cascarillsäureamid, $C_{10}H_{19}CONH_2$, Smp. 78° (aus verd. A.). Bei der Oxydation der Cascarillsäure mit rauchender HNO_3 entsteht eine *Säure*, $C_{11}H_{18}O_4$, Smp. 111°; $KMnO_4$ oxydiert zu niederen Fettsäuren. Der von Säuren befreiten Lsg. des Cascarillöles wurde mittels 1 %iger KOH-Lauge 0,3 Proz. *Eugenol*, Benzoylverb., Smp. 71°, entzogen. Aldehyde oder Ketone enthält das Öl nicht. Die niedrigst siedenden Anteile des Öles bestanden aus einem *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, $D.^{20}$ 0,845, $\alpha_D + 2{,}11$, Sdp. 155 bis 157°, das ein flüssiges Chlorhydrat und Dibromid und ein bei 91 bis 92° schmelzendes Nitrosochlorid, Nitropiperidid, Smp. 112°, gab. Demnach

[1]) Chemikerzeit. 24, 124. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 557—559. — [3]) Arch. Pharm. 238, 671—690.

ist es nicht identisch mit *Pinen*. In der Fraktion Sdp wurde *Cymol* nachgewiesen durch Oxydation zu p-Oxyis säure, Smp. 155°. Die hoch siedenden Anteile des Öles bes *Sesquiterpenen*, 1. Sdp. 255 bis 257°, D.^{20} 0,911, α_D + 2 260 bis 265°, D.^{20} 0,924, $[\alpha]_D$ + 7,36°, und einem *Sesq* $C_{15}H_{26}O$, Sdp. 280 bis 290°, D.^{20} 0,977, $[\alpha]_D$ — 7,3°, der und Benzoësäureester gab. Eine nähere Charakterisieru Verbb. gelang nicht.

G. Perrier. Chrysanthemumöl [1]). — Die grüne Chrysanthemum japonicum geben bei der Dest. mit Wasserd äth. Öl von grünlicher Farbe, im Geruch an Kamille un erinnernd; D.^{15} 0,932, n_D^{18} 1,4031; l. in 10 Tln. 95%igen in 75%igem A., erstarrt bei —15° zu einer amorphen beginnt bei 160° zu sieden und hat die Verseifungszahl Verseifungslaugen wurde eine Säure vom Geruch der abgeschieden.

J. Walther. Zur Wertbestimmung des Citronenöles früheren Mitteilung [3]) hat Vf. eine Methode zur Citralb Citronenöl veröffentlicht, bei der Aldehyde in Oxime verv und das unverbrauchte Hydroxylamin zurückbestimmt seiten der Firma Schimmel u. Co. die Methode als un kannt wurde, so wendet sich Vf. gegen diese Kritik, inde die Methode anführt, auf verschiedene Einzelheiten derselb macht und schließlich experimentelle Belege bringt. W Verfahren ist, daß man das Hydroxylaminchlorhydrat in hydfrei) bei Ggw. von $NaHCO_3$ am Rückflußkühler au bade erhitzt. Das Bicarbonat (80 Tle. auf 70 Tle. NH_2 in feiner Verteilung der alkoh. Lsg. zugefügt, es löst sic 3/4 stündigen Erhitzens allmählich auf und tritt dann mi .HCl in Rk. Die zum Titrieren der Hydroxylaminlsg. ver muß CO_2 frei sein.

James Robert Wood in Glasgow. Verfahren z eines Lackes für Wachstuch, Fußböden u. dgl. [D. R.-P. — Durch Zusatz von *Eucalyptusöl* zu einer bekannten man einen sehr schnell trocknenden, beim Eintrocknen p Glanz zeigenden Lack von antiseptischen Eigenschaften.

Jeancard und Satie. Über Geraniumöle [5]). — gleichende Untersuchungen von *Geraniumölen* verschied angestellt. Neben der Bestimmung des Estergehaltes der Wärme) wurde auch die Menge der freien Säure (Ve Kälte) nach folgender Methode ermittelt: 3 g Öl wurde gelöst und mit 10 ccm 1/2 n-KOH versetzt. Nach 2 Min gegeben und die ungebundene Kalilauge mit 1/2 n-H_2SO_4 Im Verlaufe der Untersuchung wurde die Beobachtung beim Aufbewahren des Geraniumöles in halbgefüllten Fl

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 216—217. — [2]) Pharm. Centr.- — [3]) Daselbst 40, 621; JB. f. 1899, S. 2046. — [4]) Patentbl. 21, soc. chim. [3] 23, 37—39.

halt an freier Säure zunimmt. Die Eigenschaften der verschiedenen Öle sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft	$D.^{15}$	α^D_{15} (l=100) Grad	Verseifungszahl		Prozentgehalt an	
			heiß	kalt	Estern $C_{12}H_{20}O_2$	Alkohol $C_{10}H_{18}O$
Cannes	0,8972	— 9,40	54,60	26,60	9,80	61,31
Spanien	0,9073	— 7,30	65,80	43,40	7,84	66,23
Korsika	0,9012	— 8,00	60,20	40,13	7,00	68,55
Afrika	0,9006	— 8,06	65,80	42,93	8,08	63,19
Réunion	0,8905	— 8,20	74,00	56,00	6,65	71,28
Indien (Palmarosaöl) . .	0,8960	— 0,48	43,00	9,6	11,3	84,62

Stlm.

Eugène Charabot. Über die Entwickelung der Terpenverbindungen in der Geraniumpflanze [1]). — Vf. hat die Entw. der Terpenverbb. in den *Pelargoniumarten* untersucht, deren äth. Öl aus *Geraniol*, *Citronellol (Rhodinol)*, *Ester* und *Menthon* besteht. Es wurden 1. am 18. Juli grüne Pflanzen destilliert; 2. am 21. August noch eben grüne Pflanzen von demselben Felde. Die Eigenschaften der Öle waren:

	Öl vom 18. Juli	Öl vom 21. August
Ausbeute . . . . Proz.	0,0623	0,0480
$D.^{15}$	0,897	0,899
α_D	— 10°	— 10° 16′
Säurezahl	43,8	41,0
Verseifungszahl	57,5	64,6
Gesamtalkohol	67,8	68,6

Der Gehalt an Menthon war bei den beiden Ölen sehr gering, bei einem aus vollständig verblühten Pflanzen destillierten Öle betrug er dagegen etwa 3,6 Proz. Aus diesen Daten zieht Vf. folgende Schlüsse: Im Verlaufe der Entw. der Pflanze vermindert sich der Gehalt an freien Säuren, vermehrt sich der Estergehalt und der Gesamtalkoholgehalt. Die Menge des Citronellols vermehrt sich mehr als die des Geraniols. Das Menthon bildet sich wahrscheinlich durch Oxydation des Citronellols in der Pflanze. Damit stimmen die Beobachtungen von Barbier und Bouveault überein, daß bei der Oxydation des Citronellols (Rhodinols) neben Citronellal (Rhodinal) Menthon entsteht. *Stlm.*

Eugène Charabot. Über die Veränderungen des Lavendelöls während der Entwickelung der Pflanze [2]). — Die Veränderungen, welche das *Lavendelöl* während der Entw. der Pflanze erfährt, wurden in drei Stadien untersucht, und zwar wurde das Lavendelkraut destilliert 1. kurz vor dem Aufblühen der Blüten, 2. in voller Blüte, 3. gleich nach der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 922—928; Compt. rend. 131, 806—808. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 183—189; Compt. rend. 130, 257—259.

Blüte. Die Resultate der Untersuchung sind in folgenc
sammengestellt:

	Öl aus knospen-tragenden Pflanzen	Öl aus blühende Pflanzer
$D.^{15}$	0,8849	0,8854
α_D	— 6° 32′	— 6° 48
Linalylacetat	36,6 Proz.	40,4 Pro
Freies Linalool	21,0 „	16,7 „
Freie Essigsäure in 100 ccm Dest.-W.	0,5241 g	0,4716 g

Daraus ist ersichtlich, daß während der Entw. der Pf
Essigsäure esterifizierend auf Linalool einwirkt. Der
gehalt wird bis zum vollständigen Aufblühen kleiner. B
der Blüte wird das Öl reicher an freien Alkoholen, ärn
Es scheinen aber auch in der Lavendelpflanze wie in
zuerst die Alkohole zu entstehen und diese durch die f
esterifiziert und zum Teil dehydratisiert zu werden.

Eugène Charabot. Bemerkungen über die Verän
Wanderungen der Linaloolverbindungen in den Pflanzen [1]
suchungen über *Bergamottöl* und *Lavendelöl* war die Be
macht, daß sich im Verlauf der Entw. der Pflanze bz
Linalool zum Teil esterifiziert, zum Teil in Terpene ve
mutlich unter dem Einflusse des Chlorophylls. Das
Orangenblättern enthält 70 Proz. Essigester des Linalools
und 20 bis 25 Proz. freie Alkohole, während der Gehalt
sehr gering ist. Während der Entw. der Blätter entstehen
dagegen bildet sich Limonen. Ein Öl, aus Blättern des
Maximum an Färbung erreicht hatten, enthielt nur 50 P
seine Drehung betrug — 1° 30′ statt — 5 bis — 6°. Ge
die Blüten, so wird es rechtsdrehend, der Gehalt an L
weiter zu, der Estergehalt vermindert sich weiter (15 Pr
Gesamtalkoholgehalt (50 Proz.), davon Geraniol mehr wie
Öl der Orangenschale besteht fast ausschließlich aus *Lin*
Geraniol und Linalool durch Wasserabspaltung entstande
wandelt sich in den Pflanzenorganen zum Teil durch
Citral [2]) um.

Eugène Charabot. Bildung der Terpenverbind
Pflanzen [3]). — Vf. berichtet im Zusammenhang über sei
Stellen [4]) über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 189—191. — [2]) Nach Unte
Stephan, J. pr. Chem. [2] 62, 523 ff.; dieser JB., S. 1335,
u. Co., Geschäftsber. Oktober 1900, S. 26; dieser JB., S. 1325
ranzenöl kein Citral. Damit ist die obige Theorie von der
Geraniols in der Pflanze hinfällig. — [3]) Ann. chim. phys. [
— [4]) Compt. rend. 129, 728; Bull. soc. chim. [3] 21, 10
S. 2044; Compt. rend. 130, 257; Bull. soc. chim. [3] 23, 189; v
Referate.

Jeancard und Satie. Lavendelöle und die Ursachen der Veränderlichkeit ihres Estergehaltes[1]). — Es wurde der Einfluß der Höhe des Standortes der Pflanzen, der Einfluß der Blüte und der Einfluß der Dest. auf den Estergehalt der *Lavendelöle* untersucht. Die Höhe des Standortes scheint auf den Estergehalt ohne Einfluß zu sein, womit aber nicht gesagt ist, daß dieselbe für die Feinheit des Geruches gleichgültig ist. Die Untersuchungen über das Öl aus den Blättern sind noch nicht abgeschlossen; nur kann gesagt werden, daß das Blütenöl im Geruch dem normalen Destillat bei weitem überlegen ist. Von großem Einfluß auf den Estergehalt ist die Dest. Der Estergehalt wächst konstant von den ersten bis zu den letzten Fraktionen. Experimentell wurde nachgewiesen, daß bei der Dest. mit Wasserdampf Ester verseift werden. Daher muß die Dest. möglichst schnell geleitet werden. Auch wirkt ein Salzgehalt des Wassers besonders stark verseifend auf das Öl. *Stlm.*

Jeancard und Satie. Analytische Untersuchungen einiger Jasminöle[2]). — Die Jasminpomade ist kein geeignetes Ausgangsmaterial für eine wissenschaftliche Untersuchung des *Jasminöles*, da das zur Darst. von Jasminpomade dienende Fett, bevor der Zusatz von Jasminblüten stattfindet, mit Rosen- und Orangenblütenwasser, Alaun und Benzoë versetzt ist. 1 kg Jasminpomade enthält 0,50 g Benzoë, 0,250 g Orangenblütenöl und 3 g Jasminöl. Mithin enthält das durch Auswaschen der Jasminpomade mit A. und Abdestillieren des letzteren gewonnene Öl 11 Proz. dem Jasminöl nicht zukommende Bestandteile. Um reines Jasminöl zu erhalten, haben Vf. reine Vaseline zur Enfleurage verwendet und aus dieser Pomade das Öl in bekannter Weise abgeschieden. Seine Eigenschaften waren $D.^{17,5}$ 0,9099 bis 0,9201; $\alpha_D + 0^\circ 30'$ bis $0^\circ 32'$; Verseifungszahl 103,6 bis 126,0. Zwei durch Dest. von Jasminblüten gewonnene Öle hatten $D.^{17,5}$ 0,9246 bzw. 0,8900; $\alpha_D + 1^\circ 40'$ bzw. $3^\circ 50'$, Verseifungszahl 155 bzw. 77. *Stlm.*

Albert Hesse. Über ätherisches Jasminblütenöl. (IV. Mitteilung[3]). — Die früheren Untersuchungen über äth. *Jasminblütenöl* erstreckten sich auf Öle, die durch „Enfleurage“ gewonnen waren. Bei dieser Gewinnungsart wird der Lebensprozeß der Pflanzen nicht sofort unterbrochen, so daß dabei die während der „Enfleurage“ in der Blüte sich eventuell bildenden Riechstoffe noch gewonnen werden. Vf. hat nun vergleichende Untersuchungen über Jasminblütenöl angestellt, das durch Extraktion der frischen Blüten mit einem flüchtigen Lösungsmittel und Entfernen des letzteren gewonnen war. Das so erhaltene „Jasmin pur“ (1 kg aus 1400 kg Blüten) stellt eine hellbraune, leicht bewegliche Fl. mit angenehmem, von dem Geruch der Jasminpomade aber abweichendem Geruch dar; l. in A., $D.^{15}$ 0,914; Verseifungszahl 85, entsprechend 25 Proz. Benzylacetat. Durch Dest. von 40 g „Jasmin pur“ mit Wasserdampf wurden 9,5 g äth. Öl erhalten; $D.^{15}$ 0,940, $\alpha_D + 0$, Verseifungszahl 151,2, entsprechend 41 Proz. Benzylacetat, $Sdp._5$ 70 bis 160°. Das Öl fluoresciert nicht, ist also frei von Anthranilsäuremethylester. Indol konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Ggw. von Benzyl-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 549—554. — [2]) Daselbst, S. 555—556. — [3]) Ber. 33, 1585—1591.

acetat und Jasmon wurde wahrscheinlich gemacht. Nach a die Eigenschaften des durch Extraktion und des durch E wonnenen Jasminblütenöles ziemlich große Unterschiede (Estergehalt und D.). Besonders interessant ist die vol wesenheit von *Indol*. Hierfür kann keine andere Erklär werden, als daß das Indol in den Jasminblüten erst entst die Blüten abgepflückt sind.

Heinrich Walbaum. Über Zibet, Jasmin und Zibet, ein Sekret verschiedener Arten asiatischer und Zibetkatzen, findet zur Verstärkung und Fixierung der Fabrikation von Blütenpomaden Verwendung. Das Hand eine gelbbraune, salbenartige Masse von fäcalartigem un Moschus erinnerndem Geruch. Gelegentlich einer Unte *Jasminblütenöl* aus Jasminpomade wurden aus den höchst teilen Verbb. isoliert, die nach Skatol oder Indol rochen. nahme, daß diese Verbb. dem der Pomade zugesetzten Zibe könnten, wurden 100 g Zibet mit Wasserdampf destilliert stark nach Skatol riechende Destillat ausgeäthert, der Ä. v das zurückbleibende Öl mit Pikrinsäure in Bzl.-Lsg. verse sich augenblicklich eine rote Pikrinsäureverb. ab, die n waschen mit P.Ä. mit NH_3 zerlegt wurde. Aus der amm Fl. wurden bei der Dest. mit Wasserdampf Kristalle erha *Skatol*, bei 95° schmolzen. Die Menge betrug etwa 0,1 konnte in dem Destillat nicht nachgewiesen werden. — suchungen von A. Hesse[2]) produzierten abgepflückte Jasmi Ein ähnlicher Vorgang wurde auch an Rosenblüten beob Extrahieren getrockneter Rosenblätter wurde nämlich in g *Phenyläthylalkohol*, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, erhalten, währen *Rosenöl* von diesem A. nur ganz geringe Mengen enthalte

Jeancard und Satie. Über Neroli- und Petitgrai haben den Einfluß des Wetters während der Ernte auf und Zus. des *Neroliöles* untersucht. Die Ausbeute wir des Monats Mai am größten; sie vermindert sich an Reg gekehrt wie bei Rosen, die an Regentagen oder bei bede die größten Ausbeuten liefern. Der Gehalt an Estern schei von der Herkunft der Blüte und vom Wetter zu sein; er 20 Proz. Um zu untersuchen, ob während der Dest. werden, wurde Orangenblütenöl in der Weise hergestellt, blütenvaseline in bekannter Weise mit A. ausgewaschen möglichst niedriger Temperatur abdestilliert wurde. E 10 kg Blüten 10 g Öl erhalten ($D.^{20}$ 0,9220, Estergehalt Bei der Dest. lieferten 400 kg gleichartige Blüten 410 g Estergehalt von 16,6 Proz. Demnach scheinen bei der De 5 bis 6 Proz. Ester verseift zu werden, zumal im Dest.-V säure nachgewiesen werden konnte.

Heinrich Walbaum. Zur Kenntnis des Neroliöls über der Mitteilung von E. und H. Erdmann macht

---

[1]) Ber. 33, 1903—1905. — [2]) Ber. 32, 2612; JB. f. 18
[3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 605—608. — [4]) Ber. 33, 2994.

geltend betreffend das Vorkommen von *Anthranilsäuremethyl-*
Neroliöl. *Stlm.*

st Erdmann und Hugo Erdmann. Zur Kenntnis des Neroli-
Vff. machen H. Walbaum[2]) gegenüber Prioritätsansprüche
betreffend das Vorkommen von *Anthranilsäuremethylester* im
Stlm.

l Stephan. Über süßes Pomeranzenschalenöl[3]). — Das äth.
ßen Pomeranzenschalen (Apfelsinenschalen) besteht nach Wal-
90 Proz. d-Limonen. Die Untersuchung der sauerstoffhaltigen
urde mit 42 kg Öl in Arbeit genommen von folgenden Eigen-
D.^{15} 0,851; $\alpha_D + 96^0\,3'$, n_D^{20} 1,47245; Verdampfungsrückstand
. Durch Fraktionieren wurden daraus 530 g höher wie Limonen
Anteile erhalten, die als Material für die weitere Untersuchung
Mittels Na-Bisulfit wurde daraus *n-Decylaldehyd*, $C_{10}H_{20}O$, ab-
n; Sdp.$_{12}$ 93 bis 94^0, D.^{15} 0,828, n_D^{15} 1,42977, $\alpha_D \pm 0^0$; Naphto-
säure, Smp. 237^0; durch Oxydation mit Ag_2O wurde n-Caprin-
$H_{20}O_2$, erhalten, Smp. + 30^0, D.^{30} 0,895, n_D^{30} 1,43078. Der
dehyd ist der Träger des Pomeranzenschalengeruchs. Das
n Semmler[4]) im Öl aufgefundene Citral ist auf Verfälschung
nenöl zurückzuführen. Das von Aldehyd befreite Öl wurde
und aus den Verseifungslaugen *Caprylsäure*, $C_8H_{16}O_2$, ab-
n; Sdp.$_{762}$ 236 bis 237^0, D.^{15} 0,924. Das verseifte Öl wurde
bekannten Phtalsäureanhydridverfahren weiter verarbeitet.
nicht veresterten Anteilen wurde durch fraktionierte Dest.
, Sdp. 86^0, D.^{15} 0,869, n_D^{15} 1,46438, $\alpha_D + 19^0\,18'$ (identifiziert
dation zu Citral und Überführung in l-Terpineol mittels konz.
ure), und *d-Terpineol*, Smp. 38 bis 40^0, n_D^{25} 1,48322, $\alpha_D + 95^0\,9'$,
3, Nitrosochlorid, Smp. 113^0, Urethan, Smp. 111 bis 112^0, iso-
an Phtalsäure gebundenen Anteile wurden verseift und rekti-
durch ein *Alkohol*, $C_9H_{18}O$, vom Sdp.$_{72}$ 98 bis 101^0, D.^{15} 0,840,
32, Phenylurethan, Smp. 62 bis 64^0, erhalten wurde, der durch
zu Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, als *n-Nonylalkohol* erkannt wurde.
estillationsrückstand schm. nach dem Reinigen mittels A. bei
^{0}. Er wurde verseift und aus der Verseifungslauge eine Säure
. 77 bis 78^0 isoliert, deren Zus. annähernd auf *Cerotinsäure*,
, stimmte. Mit Ä. ließ sich aus den Verseifungslaugen eine
eren, die, aus A. kristallisiert, bei 138^0 schm., die Zus. $C_{28}H_{48}O_2$
d die Liebermannsche Cholesterinrk. gab. Die quantitative
Pomeranzenöles ist: 96 Proz. Terpene, 3 Proz. Rückstand,
uerstoffhaltige Bestandteile, davon 5,7 Proz. n-Decylaldehyd,
Caprylsäureester, 7,0 Proz. Nonylaldehyd, 39,4 Proz. d-Ter-
,4 Proz. d-Linalool. *Stlm.*

mann Wender und Georg Gregor. Die terpenfreien Citro-
Pomeranzenöle des Handels[5]). — Die sauerstoffhaltigen An-
cher äth. Öle, insbesondere des *Citronen-* und *Pomeranzenöles*,

r. 33, 2061. — [2]) Ber. 32, 1512; JB. f. 1899, S. 2057. — [3]) J. pr.
32, 523—535. — [4]) Ber. 24, 202; JB. f. 1891, S. 2238. — [5]) Chemikerzeit.
11.

sind die Hauptträger des spez. Aromas. Da sich
leichte Löslichkeit auszeichnen, gelangen sie seit einer I
unter der Bezeichnung „Terpenfreie Öle" in den Han
solcher Handelsöle zeigte folgende Eigenschaften:

	D^{15}	α_D (l = 100)
Terpenfreies Citronenöl	0,8981	— 19,5°
„ „	0,8966	— 8° 53′
„ „	0,8963	— 7°
„ Pomeranzenöl . .	0,9004	+ 36°
„ „ . .	—	+ 13,1°
„ „ . .	—	+ 63,91°
„ „ . .	—	+ 69,7°

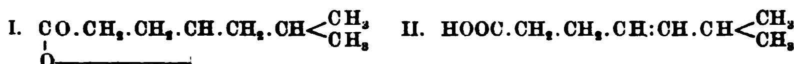
Durch Versuche wurde ermittelt, daß die Löslichkeit ir
Pomeranzenöl mit wachsender Drehung beträchtlich ab

Heinrich Walbaum und Karl Stephan. Üb
Rosenöl[1]). — Das deutsche Rosenöl besteht wie das bu
sächlich aus *Geraniol*, im bulgarischen Öl ist außerdem
aufgefunden. Um einen weiteren Einblick in die Zus.
gewinnen, wurden von 11 kg deutschem Rosenöl du
Dest. die niedriger als Geraniol siedenden Anteile ab
300 g einer Fraktion, Sdp.$_{13}$ 55 bis 100° und eine höher s
erhalten, die auf Phenyläthylalkohol und Citronellol ur
sollte. Aus der niedrig siedenden Fraktion wurde mit B
verb. *n-Nonylaldehyd* abgeschieden, Sdp.$_{13}$ 80 bis 8
n_D^{16} 1,42452, Smp. der Naphtocinchoninsäure 234°; du
Pelargonsäure, Smp. 10 bis 12°, D.^{15} 0,9073, n_D 1,43
Aus den nicht mit Bisulfit reagierenden Anteilen vom
wurde durch Kochen mit Natrium und Behandeln der e
Verb. mit Phtalsäureanhydrid linalylphtalestersaures Nat
das daraus abgeschiedene *Linalool*, D.^{15} 0,879, Sd
α_D — 4 Proz., wurde zur Entfernung von Geraniol un
Phtalsäureanhydrid in Bzl.-Lsg. behandelt und so rein e
folgende Eigenschaften: Sdp.$_{756}$ 197 bis 200°, D.^{15} 0,8
α_D^{22} — 7° 30′. Aus den höher wie 100° (14 mm) siede
wurde mittels Bisulfit *Citral* abgeschieden; Citryl-β-
säure, Smp. 195 bis 197°. Die Reindarst. des *Phenyläth*
nicht vollständig; durch sehr häufiges Ausschütteln de
Bisulfit reagierenden Fraktion mit 30%igem A. und A
A. mit Colonne wurde ein Öl vom Sdp.$_{10}$ 105° und D.
(Phenyläthylalkohol, D.^{15} 1,028). Ein qualitativer
jedoch durch Darst. des *Phenylurethans* vom Smp. 79 bi
Fraktion Sdp.$_{10}$ 111° wurde durch Erwärmen mit stark
wodurch die Terpenalkohole mit Ausnahme von Citron
übergeführt werden, darauffolgende Verseifung und fr
Citronellol abgeschieden; Sdp.$_{12}$ 112 bis 120°, D.^{15} 0,8

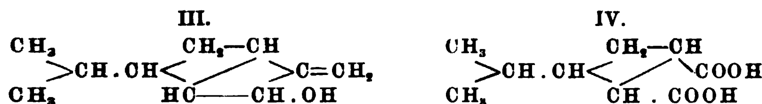
[1]) Ber. 33, 2302—2308.

identifiziert durch das citronellyl-phtalsaure Silber, Smp. 120 bis 122°. *Stlm.*

Emil Fromm. Über Sadebaumöl (Oleum Sabinae[1]). — Das zur Untersuchung verwandte *Sadebaumöl* (1 kg) wurde mit alkoh. KOH verseift und darauf mit Wasserdampf destilliert, wobei 850 g Öl übergehen, während die Säuren des Öles an Kali gebunden im Rückstande bleiben. Durch häufiges Fraktionieren wurde ein *Terpen* (25 Proz.), Sdp. 158°, abgeschieden, das noch nicht identifiziert werden konnte. In den höher siedenden Anteilen wurde bereits früher[2]) ein ungesättigter A., $C_{10}H_{15}OH$, *Sabinol*, nachgewiesen, der durch $KMnO_4$ in *α-Tanacetogendicarbonsäure* übergeführt wurde, für die von Semmler verschiedene Konstitutionsformeln aufgestellt sind. Beim Erhitzen von α-Tanacetogendicarbonsäure auf 200° geht dieselbe in eine ungesättigte einbasische *Säure*, $C_8H_{14}O_2$, und ein *Lacton*, $C_8H_{14}O_2$, über. Die Säure $C_8H_{14}O_2$, Sdp. 231 bis 233°, liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Bernsteinsäure, Oxalsäure und geringe Mengen nicht identifizierter flüchtiger Säuren. Das Lacton, $C_8H_{14}O_2$, Sdp. 227 bis 228°, wurde in das Kalisalz der entsprechenden Säure übergeführt und mit $KMnO_4$ oxydiert. Durch fraktionierte Fällung der Ca-Salze der bei der Oxydation entstehenden Säuren mit A. wurde aus dem Säuregemisch β-Oxyisovaleriansäure, $C_5H_{10}O_3$, und eine Säure, $C_5H_8O_3$ (?), abgeschieden. Aus diesen Oxydationsergebnissen geht hervor, daß das Lacton mit dem von Fittig und Schneegans[2]) dargestellten *Isoctolacton* (I) und die ungesättigte Säure mit *γ-δ-Isoctensäure* (II) identisch ist.



Durch wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, Essigsäureanhydrid, oder am besten 10%ige alkoh. HCl wird Sabinol in p-Cymol übergeführt. Nach Verfütterung von Sabinol an Kaninchen hat Hildebrandt im Harn der Versuchstiere Glycuronsäurederivate beobachtet, die beim Behandeln mit alkoh. HCl ebenfalls p-Cymol lieferten. Diesem leichten Übergang in p-Cymol wird am besten die für *Sabinol* acceptierte Formel III gerecht, aus der sich auch die Oxydation zu Tanacetogensäure (IV) verständlich macht.



Aus den Verseifungslaugen wurde neben viel Essigsäure eine flüssige *Säure*, $C_{20}H_{36}O_5$, Sdp. 255°, und eine in Blättern kristallisierende *Säure*, $C_{14}H_{16}O_8$, Smp. 181°, isoliert, deren Formeln jedoch nur mit Vorbehalt aufgestellt sind. *Stlm.*

M. Guerbet. Über die Zusammensetzung des ostindischen Sandelholzöles[3]). — Das zur Untersuchung verwandte ostindische *Sandelholzöl*

---

[1]) Ber. 33, 1191—1211. — [2]) Ann. Chem. 255, 106; vgl. JB. f. 1890, S. 1478. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 217—222; Compt. rend. 130, 417; J. Pharm. Chim. [6] 11, 224—232.

hatte folgende Eigenschaften: D.[0] 0,9684, α_D — 21° 1′, auf $C_{15}H_{26}O$ berechnet, 90,1 Proz. Das Öl wurde mit KOH verseift und darauf fraktioniert destilliert. Es gewiesen: 1. Zwei Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, *α-Santalen* 252,5°; D.[0] 0,9134, α_D — 13,98°; *β-Santalen*, Sdp. 261 bis 2 α_D — 28,55°. 2. Ein Gemisch zweier Sesquiterpenalk *β-Santalol*, die sich durch ihr Drehungsvermögen untersc schon von Chapoteaux[1]) aufgefundener Aldehyd *San* Sdp.$_{40}$ 180°; Semicarbazon, Smp. 212°. 4. Eine Säure, (*santalsäure*, Smp. 157°. 5. Eine Säure, $C_{15}H_{24}O_2$, *Sant* 210 bis 212°, unl. in W.; ihr K- und Na-Salz sind und linische Massen, das Ba-Salz wird aus A. in Nadeln erh geringe Menge stark riechender, noch nicht näher chara standteile, die hauptsächlich den Geruch des Öles ausma

M. Guerbet. Über die Santalole[2]). — Für die b Santalole[3]), aus dem sauren Phtalsäureester regeneriert, w Konstanten ermittelt: *α-Santalol*, Sdp.$_{13}$ 162 bis 163°; 302°, D.[0] 0,9854, α_D — 1° 20′. *β-Santalol*, Sdp.$_{14}$ 170 b 309 bis 310°, D.[0] 0,9868, α_D — 56°. *α-Santalylacetat*, des A. mit Essigsäureanhydrid dargestellt, siedet bei *β-Santalylacetat* bei 316 bis 317°. Beim Behandeln der entstehen Kohlenwasserstoffe: *α-Isosantalen*, Sdp. 255 bis 2 *β-Isosantalen*, Sdp. 259 bis 260°; α_D + 6,1°. Vf. schreibt die Formel $C_{15}H_{26}O$ zu (vgl. dazu v. Soden, Arch. Pha Geschäftsbericht von Schimmel u. Co., April 1900, S. diese Seite und S. 1325). Die Santalole sind primäre Alk

Ernest J. Parry. Notizen zum Sandelholzöl[4]). – der im genannten Öle enthaltene A. komplexer Natur, und Untersuchungen hätten irgend eine einheitliche chemische Öle bisher nicht ergeben. Mit Phenylisocyanat erhielt weiter untersuchte kristallinische Verb. (Smp. 237°) [?].

Hugo von Soden. Über die Bestandteile des ostin holzöles[5]). — Das ostindische *Sandelholzöl* (von Santalu steht zu über 80 Proz. aus einem Gemisch zweier Sesqui *α*- und *β*-Santalol, die durch Verseifen des Rohöles m und darauffolgende fraktionierte Dest. von den niedr Bestandteilen getrennt wurden. Das auf diese Weise erh (= Gonorol) sd. bei 303 bis 306°, ist l. in 3 Tln. 70° hat D.$_{15}$ 0,978 bis 0,980. Durch wiederholte fraktioniert daraus zwei Isomere isoliert: *α-Santalol*, $C_{15}H_{23}OH$, durc in das phtalestersaure Kalium gereinigt, sd. bei 301 bis 30 D.[15] 0,977, α_D + 1° 40′ bis + 2° 4′; *β-Santalol* besitzt ebenfalls die Zus. $C_{15}H_{23}OH$ und hat eine über — 45° optische Drehung. Aus den niedriger wie Santalol sied wurde das bereits früher[6]) isolierte Sesquiterpen *Santalen*

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **37**, 303; JB. f. 1882, S. 1181. — [2] [3] **23**, 542—544. — [3]) Daselbst, S. 217; vgl. vorangehendes [4]) Pharm. J. [4] **11**, 97—98; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 583. — **238**, 353—366. — [6]) Pharm. Zeitg. **44**, 259; vgl. JB. f. 1899,

Guerbet[1]) herausfraktioniert, Sdp.$_{10}$ 128°, Sdp.$_{760}$ 261 bis 262°, α_D — 20 bis — 30°, das wahrscheinlich noch α-Santalen enthält. Durch wiederholtes Ausschütteln des Rohöls mit 10%iger NaOH-Lauge und Ansäuern der filtrierten Lauge mit H_2SO_4 wurde die von Guerbet (l. c.) aus den alkoh. Verseifungslaugen isolierte *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 157°, erhalten. *Stlm.*

Heine u. Co. in Leipzig. Verfahren zur Gewinnung des Santalols. [D. R.-P. Nr. 110485][2]). — Ein nur ganz schwach riechendes Santalol von großer Reinheit wird erhalten durch Verseifen des rohen Sandelholzöles mit Alkalien oder analog wirkenden Mitteln und nachträgliche fraktionierte Dest. des verseiften Öles im Vakuum. Das *Santalol* soll statt des Sandelholzöles als Arzneimittel Verwendung finden. *Oett.*

Friedrich Müller. Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöles[3]). — Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf die Vorläufe des zu etwa 90 Proz. aus schwerer flüchtigen Sesquiterpenalkoholen bestehenden ostindischen Sandelholzöles und auf die teils in freier, teils in veresterter Form vorkommenden sauren Komponenten desselben, die aus den Verseifungslaugen gewonnen wurden. I. *Untersuchung der Vorläufe.* Aus dem durch Ausschütteln mit NaOH von Säuren befreiten Vorlauf wurden folgende Verbindungen isoliert: 1. Ein Kohlenwasserstoff, *Santen*, C_9H_{14}, Sdp.$_{15}$ 35 bis 37°, Sdp.$_{760}$ 139 bis 140°, D.^{15} 0,8710; riecht pinen- und campherartig; Santennitrosochlorid existiert in zwei Modifikationen; *α-Santennitrosochlorid*, blau gefärbt, Smp. 108°, geht schon nach kurzer Zeit in die weiße β-Modifikation über, die ihrerseits beim Erhitzen auf 80° in die blaue zurückverwandelt wird. Santennitrosit ist ein blauer kristallinischer Körper, scheint aber nicht einheitlich zu sein. *Santenchlorhydrat*, Smp. 80°, zers. sich an der Luft. *Santentribromid*, $C_9H_{13}Br_3$, Smp. 62 bis 63° (aus Methyl-A.), gut geeignet zur Charakterisierung des Santens. 2. Ein Keton, *Santalon*, $C_{11}H_{16}O$, durch Zerlegung des bei 175° schm. Semicarbazons rein vom Sdp. 214 bis 215°, D.^{15} 0,9906, α_D — 62° erhalten; *Santalonoxim*, $C_{11}H_{16}NOH$, Smp. 74,5 bis 75,5 (aus Methyl-A.). — 3. Ein noch nicht näher untersuchtes, nach Campher riechendes *Keton*, dessen *Semicarbazon* bei 224° schm. — II. *Untersuchung der sauren Bestandteile*: Aus den Verseifungslaugen wurde die bereits von Guerbet aufgefundene *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, isoliert, Smp. 157° (aus A.); Ag- und Pb-Salz unl. in W. Leitet man in die methylalkoh. Lsg. der Säure HCl ein, so scheidet sich nach einiger Zeit *Hydrochlorteresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2 . HCl$, Smp. 193° (aus Methyl-A.) aus, die beim Behandeln mit verd. NaOH-Lauge *Teresantalsäurelacton*, $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 103°, liefert, aus dem sich bei der Aufspaltung mit Alkali statt der erwarteten Oxysäure die zweibasische *Oxyhydroditeresantalsäure*, $C_{18}H_{28}O.(COOH)_2$, bildet. Bei der Dest. von teresantalsaurem und essigsaurem Ca entstand neben Spuren Keton ein *Kohlenwasserstoff*, C_7H_{10}, Sdp. 105 bis 110°, D.^{15} 0,818. Wird Teresantalsäure mit verd. H_2SO_4 gekocht, so entweicht CO_2 und es entsteht ein *Kohlenwasserstoff*, C_9H_{14}, Sdp. 140 bis 142°, D.^{15} 0,870, der wahr-

---

[1]) Compt. rend. 130, 417; vgl. vorstehendes Ref., S. 1338. — [2]) Patentbl. 21, 712. — [3]) Arch. Pharm. 238, 366—383.

scheinlich mit Santen identisch ist, obwohl der Smp. des
53 bis 54° gefunden wurde. Außer der Teresantalsäure
Guerbet aufgefundenen *Santalsäure*, $C_{15}H_{24}O_2$, ist i
sicher noch eine dritte *Säure* zugegen, deren Natur jed
aufgeklärt werden konnte. Die Menge der Säuren im S
trägt 1,15 Proz., davon 58,5 Proz. in freiem Zustande.
Teresantalsäure dürfte 47 Proz. der Gesamtmenge =
des Sandelholzöles betragen.

Ernst Deussen. Zur Kenntnis des westindischen S
— Das zur Untersuchung verwendete westindische San
$D.^{20}$ 0,962, $\alpha_D + 28° 22'$ und sd. bei 22 mm Druck zwi
174°. Durch Einleiten von trockener HCl in das mit
Vol. Ä. verd. Rohöl wurde *Cadinendichlorhydrat*, $C_{15}H$
117 bis 118°, $[\alpha]_D - 36{,}65°$, erhalten. Das auf gleiche We
Cadinenhydrobromid, $C_{15}H_{24}.2HBr$, kristallisiert in Na
bis 125°, das *Cadinendihydrojodid*, $C_{15}H_{24}.2HJ$, schm. b
unter Zers.

Hugo v. Soden. Über die Bestandteile des westin
holzöles [2]). — Durch Verseifen des Öles von Amyris balsami
KOH und nachfolgende Dest. des verseiften Prod. im V
einen neuen, vom Santalol durchaus verschiedenen Sesq
in reichlicher Menge isoliert. Dieser neue, vom Vf. ***Amyr***
$C_{15}H_{25}OH$, bildet eine farblose, viscose Fl. von schwac
Geruch und bitterlichem Geschmacke. $D.^{15}$ 0,980 bis 0,9
bis 301°, $Sdp._{11}$ 151 bis 152°, Drehung + 27° im 100 m
von Phtalsäureanhydrid bei 100 bis 110° gibt ein Sesq
Kochen des A. mit Essigsäureanhydrid und Natrium
Amyrolacetat, das beim längeren Kochen mit dem Anhydri
säure und Sesquiterpen spaltet. Außer dem Hauptbe
Amyrol und geringen Mengen von stark riechenden, noc
Prodd. enthält das Öl noch in größerer Menge Sesquiterpen
Untersuchung bereits im Gange ist.

H. v. Soden und W. Rojahn. Über die Bestand
indischen Sandelholzöles [3]). — Im Anschluß an ihre e
über diesen Gegenstand [4]) teilen Vff. mit, daß das frühe
Amyrol, $C_{15}H_{26}O$, höchstwahrscheinlich aus 2 Sesqui
zusammengesetzt ist, von denen der höher sd. A. in
vorhanden ist und folgende Konstanten zeigt: Sdp. 29
optische Drehung + 36°. Gibt mit Mineralsäuren ein Ses
zweite, niedriger sd. A. scheint inaktiv zu sein und be
sauren Agenzien unter H_2O-Abspaltung in einen, vielleich
identischen Kohlenwasserstoff überzugehen. Beide Alk
entweder sekundärer oder tertiärer Natur zu sein. We
Verseifungslaugen, die von der Darst. des Amyrols he
Wasserdampf-Dest. von A. befreit und mit verd. H_2SO_4
erhält man beim Ausäthern ein aromatisch, stark n

---

[1]) Arch. Pharm. **238**, 149—156. — [2]) Pharm. Zeitg. **45**
selbst, S. 878. — [4]) Daselbst, S. 229.

s Öl, das zum Teil kristallinisch erstarrt. Entzieht man diesem mit $NaHCO_3$-Lsg. die Säuren und befreit man die zurück- n Kristalle durch Waschen mit Ä. von einem braunen Öle, so nan nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus Methyl- nm *Amyrolin*, $C_{14}H_{12}O_3$. Dasselbe bildet farblose, derbe Kristalle . 117°, die sich in heißem A. mit schwachblauer Fluorescenz t alkoh. KOH längere Zeit gekocht, gibt Amyrolin eine bisher t rein erhaltene Säure. In Eisessig nimmt Amyrolin Brom auf rt *Amyrolindibromid*, $C_{14}H_{12}O_3Br_2$, amorphes, weißes Pulver, bis 159°. Amyrolin scheint ein der aromatischen Reihe an- er, lactonartiger Körper zu sein. *Tr.*

red C. Chapman. Santalensäure[1]). — Vf. beschreibt die ner kristallinischen Säure durch Oxydation des *Sandelholzöles* O_4, *Santalensäure*, $C_{13}H_{19}O_2$, Tafeln aus verd. A., Smp. 76°, 9°, unl. in W., ll. in den organischen Solventien, $[\alpha]_D + 18°05'$; ter, Fl., Sdp.$_{35}$ 232 bis 234°, $D._{15}^{15}$ 1,0132; $\alpha_D - 18°13'$) mm). *Stlm.*

rles Répin in Paris. Verfahren zur Behandlung von Kaut- uttapercha und anderen natürlichen elastischen Gummiarten. . Nr. 106727][2]). — *Kautschuk* u. dgl. werden mit durch Er- zum Erstarren gebrachtem Tungöl (Holzöl) vermischt. Zur Er- lastischerer Prodd. erhitzt man das Tungöl vor dem Vermischen schuk mit Blei oder Mangansalzen. *Oett.*

ert Edvard Jens Valdemar Johann Theilgaard in Kopen- Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha [D. R.-P. Nr. 112017][3]). — Man behandelt zum Zwecke der nisierung von *Kautschuk*, *Guttapercha* u. dgl. die betreffenden t Lsgg. von schwefligsauren Salzen. *Oett.*

ert Edvard Jens Valdemar Johann Theilgaard in Kopen- Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha D. R.-P. Nr. 112500[4]). — Die zerkleinerten Materialien werden . von cyanwasserstoffsauren Salzen gemischt und eventuell Unter Bildung von rhodan- bzw. cyansauren Verbb. soll dem k sämtlicher S sowie O entzogen werden. Nach beendeter nisierung wird der Kautschuk gewaschen und getrocknet. *Oett.*

ann Bapt. Höhn. Die Herstellung von Kautschuksurrogaten aus - Die als Kautschukersatzmittel dienenden sogenannten *Factice* us Rüböl, Ricinusöl, Erdnußöl, Cottonöl (?), Leinöl, neuerdings Fischtran, Harzöl, Teeröl und Asphalt gewonnen. Man unter- weiße und braune Factice. Die ersteren werden ausschließlich l, am besten Kohlsaatöl, mittels Chlorschwefel gewonnen. Die Factice werden durch Erhitzen der Öle mit Schwefelblumen auf gestellt. Zur Darst. der sogenannten schwimmenden braunen ird Ricinusöl verwandt, vorteilhaft in Mischungen mit Mineralöl ffin oder wasserfreier Vaseline, Asphalt und Teeröl. *Stlm.*

---

nem. News 82, 298. — [2]) Patentbl. 21, 64. — [3]) Daselbst, S. 967. — , S. 1085. — [5]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7, 113—117; Ref. tr. 71, II, 225—226.

Julius Deborde in Berlin. Verfahren zur Her gummi- oder kautschukartigen Stoffes. [D. R.-P. Nr. 107 Schmelze aus Leim oder Gelatine und Glycerin werden Ichthyolverbb., besonders das NH_4-Salz der *Ichthyols* gesetzt.

William Edward Sharps und Reuben H. Chas phia. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Kautsc Nr. 112934][2]). — Das durch Einw. von S auf Leinöl e wird durch Erhitzen mit W. unter Druck verseift, von lösten Glycerin getrennt und ein zweites Mal mit S erhit

Adolf Gentzsch in Wien. Verfahren zur Herstellun perchaersatzes. [D. R.-P. Nr. 116092[3]). — *Kautschuk* wir von hohem Schmelzpunkt oder nach Patent Nr. 1110 erhöhtem Schmelzpunkt für sich oder in Mischung mi Nr. 76773[5]) verdickten Ölen unter stetiger Temperature durchgeknetet.

Adolf Ernst in Elberfeld. Verfahren zum Bro brochener Gewebe, Spitzen u. dgl. [D. R.-P. Nr. 1101 Tränken der Gewebestoffe und zum Auftragen der Bro eventuell mit Leinöl und Terpentinöl versetzte Lsg. von Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Bronzierung sinkt Gewebe ein.

A. Arnaud und A. Verneuil. Über ein neues Extraktion von Kautschuk aus den Rinden verschiedener besondere denen von Landolfia [7]). — Da bei der gew winnungsweise des *Kautschuks* ein großer Teil in der bleibt und so verloren geht, schlagen Vff. folgendes V Kautschuk aus der Rinde von Landolfia zu gewinnen, vor Rinde wird gepulvert und darauf gesiebt, wodurch 40 als feines, kautschukfreies Pulver abgesondert werden. wird mit heißem W. gut angerührt, wobei sich eine di Masse bildet, die unter Zusatz von heißem W. wieder Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur bleibt Kautschuk auf dem Siebe als faserige Masse zurück, üblichen Methoden weiter gereinigt wird. Die Ausbeute aus der Rinde von Landolfia betrug 8 bis 9 Proz., aus d 14 bis 15 Proz., aus der Rinde verschiedener anderer Kau 6 bis 8 Proz.

Octave Chéneau. Allgemeiner Gang zur Untersuch schukwaren [8]). — Zum Nachweise der Fremdkörper im *Ka* Vf. folgenden Gang vor. Zur Feststellung der Einhei Kautschukware bestimmt man D., Aschengehalt und fü tative Analyse der in der Asche enthaltenen Mineralbe Zur Bestimmung der Harzkörper, Pech, Asphalt erschöpft

[1]) Patentbl. 21, 165. — [2]) Daselbst, S. 1112. — [3]) Dase [4]) Daselbst, S. 831. — [5]) Daselbst 15, 788 (1894). — [6]) Dase [7]) Compt. rend. 130, 259—261. — [8]) Zeitschr. Unters. Nahru 3, 312—318.

schuk mit A. Sobald eine Probe ein 2 Proz. überschreitendes alkoh. Extrakt liefert, ist sie als geringwertige Ware anzusehen oder mit fremden organischen Stoffen versetzt. Den Gesamtschwefel ermittelt man nach der Methode von Henriques[1]). Bei aschearmen Kautschuken bedient man sich mit Vorteil der Mahlerschen Bombe. Ferner behandelt Vf. klein geschnittenen Kautschuk in der Wärme mit verd. Essigsäure, die mit Zucker versetzt ist. In Lsg. gehen Ca und Pb aus Carbonaten, Mennige usw. Der Rückstand dient zur S-Bestimmung, wenn die Einw. von Essigsäure H_2S-Entw. hervorgerufen hat. Die Hauptmenge des nach der Essigsäurebehandlung verbleibenden Rückstandes behandelt man mit alkoh. NaOH. In Lsg. gehen hierbei Faktis, freier oder mit Faktis verbundener S, Harze usw. Eine Behandlung des nach Einw. von alkoh. NaOH verbleibenden Rückstandes mit Aceton führt unverseifbare Öle in Lsg., das ungelöst Bleibende gibt an kaltes Nitrobzl. Asphalt und unvulkanisiertes Gummi ab. Durch P. Ä. kann man dem von Nitrobzl. nicht gelösten Anteile Paraffin und unvulkanisierten Gummi entziehen. In dem Rückstande führt man wieder eine S-Bestimmung aus und behandelt andererseits mit sd. Nitrobzl. Hierdurch geht Gummi in Lsg., während der Rückstand noch in Essigsäure unl. Mineralstoffe, Fasern usw. enthalten kann und hierauf, sowie auf an Mineralstoffe gebundenen S zu prüfen ist. Zur weiteren Charakterisierung der Kautschukware bestimmt man noch die CO_2, welche von Carbonaten herrührt, die zur Beschwerung der Ware benutzt sind. Wenn HgS zum Färben der Ware Verwendung gefunden hat, ermittelt man schließlich noch die Hg-Menge. *Tr.*

Carl Otto Weber. Die Natur des Kautschuks[2]). — Die experimentellen Schwierigkeiten, die sich der Untersuchung kolloidaler Substanzen entgegenstellen, sind beim *Kautschuk* besonders groß, so daß die Frage, ob Kautschuk ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch ist, mit Sicherheit noch nicht hat beantwortet werden können. Löst man Kautschuk in Chlf. oder CS_2, so hinterbleibt ein netzartiges Gebilde, über dessen Menge verschiedene Angaben existieren. Vf. hat durch Behandeln von dünnen Kautschukblättchen, die der Mitte eines Kautschukblockes entnommen waren, mit Aceton und darauf mit Chlf. 6,5 Proz. darin unl. Bestandteile erhalten, deren Zus. auf die Formel $C_{30}H_{64}O_{10}$ stimmte. Der Körper scheint Ähnlichkeit zu haben mit einer *Verb.* $C_{30}H_{49}O_{10}$, die Spiller[3]) durch Oxydation des Kautschuks an der Luft erhielt. Die Spillersche Verb. scheint ein Polyprenhydrat zu sein, während die vom Vf. isolierte Verb. ein Bindeglied zwischen Kautschuk und den Kohlenhydraten zu sein scheint. Der lösliche Anteil des Kautschuks enthält etwa 2 Proz. O. Durch wiederholtes Lösen in Chlf. und fraktioniertes Fällen mit A. wird ein auf die Zus. $C_{10}H_{16}$ gut stimmendes Prod. erhalten. Hierdurch ist erwiesen, daß Kautschuk im wesentlichen aus einem *Kohlenwasserstoff* von der Zus. der Terpene $C_{10}H_{16}$ besteht. — An Analysen zahlreicher Kautschuksorten wird gezeigt, daß das Verhältnis C:H = 10:16 ziemlich konstant ist, während der Sauerstoffgehalt ziemlichen Schwankungen unterworfen ist:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 802—840; vgl. JB. f. 1899, S. 2062. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **19**, 215—221; Ber. **33**, 779—796. — [3]) Chem. Soc. J. **3**, 44; vgl. JB. f. 1865, S. 575.

	Proz. C	Proz. H	Proz. (
Para	87,87	11,51	0,61
Congo Ball	85,15	10,82	4,02
	86,41	11,07	2,51
Borneo	86,63	10,83	2,53
	87,76	11,23	1,00
Ceara	83,21	11,41	5,37
	86,20	11,56	2,23
Lagos	86,11	11,54	2,34
Sierra Leone	86,38	11,34	2,27
Assam	87,17	11,47	1,35
Mangabeira	87,08	11,39	1,52

Über den Oxydationsvorgang und die Vulkanisation des Ka bisher wenig bekannt. Ebensowenig hat die Molekulargröß stimmt werden können. Die Existenz der Verb. [$C_{10}H_{14}$ darauf hin, daß Kautschuk (Isopren) ein olefinisches Terpen i Isopren, C_5H_8, in einfacher Beziehung steht. Die Verb. C_{10} steht leicht, wenn man zu einer Lsg. von Kautschuk in Chlf. Durch Einfließenlassen der Chlf.-Lsg. in A. wird sie in Form tinuierlichen Fadens oder als rasch erstarrende Gallerte er in Ä., A., CS_2; in organischen Basen l. unter teilweiser Zers. beim Erhitzen auf 50 bis 60° gelb unter HBr-Abspaltung; Temperatur tritt vollständige Zers. ein unter Bildung eines braunen Pulvers, gegen sd. alkoh. NaOH beständig, zers. s Äthylat bei 100 bis 120° in ein weißes Pulver; ist indiffe Mineralsäuren und Oxydationsmittel. Mit Jod bildet Ka CS_2-Lsg. eine *Verb.*, $C_{20}H_{32}J_6$, gelbes Pulver, unl. in den üblich mitteln, in heißem Anilin und Piperidin unter teilweiser Ze sich am Licht und beim Erhitzen auf 80 bis 100° braun i abscheidung. Mit trockener HCl bildet Kautschuk kein Prod., feuchte HCl bildet dagegen Polyprendihydrochlorid, weiße Masse, l. in Chlf., unl. in allen anderen Lösungsmitteln; Anilin, Piperidin l. unter Zers. Beim Erhitzen auf 40° geh dihydrochlorid unter HCl-Abspaltung in eine *Verb.* über, die die Zus. $C_{10}H_{17}Cl$ besitzt. Mit HJ und HBr bildet Kauts analogen Verbb. — Zur Darst. O-haltiger Kautschukderivate die Umsetzung des Polyprentetrabromids mit Phenol. Träg Tetrabromid in 100 g Phenol (Smp. 43°) ein, erhitzt 40 M dem Wasserbade und darauf noch 10 Minuten im Ölbade a färbt sich die Masse grün und zuletzt unter HBr-Abspalt Darauf wird die Schmelze filtriert, in 5%ige NaOH gego ein brauner pulveriger Niederschlag entsteht, von dem abfi Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Essigsäure ein graues dem durch weitere Behandlung mit Essigsäure eine amorph Substanz erhalten wurde, welche ein *Tetraoxyphenylpolyp* $(O.C_6H_5)_4$, ist; l. in wäss. und alkoh. NaOH, A., Ä., unl. in P. Ä. Durch Wechsel in den Versuchsbedingungen entste anderer Zus. Hält man die Temperatur auf 90 bis 95°, so *Tetraoxyphenyldioxypolypren*, $C_{34}H_{36}O_6$, dessen Bildung schwer ist; ebenso die Bildung einer *Verb.* $C_{10}H_{16}O_5(OC_6H_5)_5$, amorp

blaues Pulver, l. in A., Aceton, sehr wl. in Chlf., unl. in Ä., Bzl., CS_2, wird hydrolytisch gespalten in eine *Verb.* $C_{30}H_{36}O_{12}$, amorphes, gelbes Pulver, das beim Behandeln mit NaOH in eine *Verb.* $C_{20}H_{60}O_{30}$, übergeht, und weiter in eine gallertartige, dunkelbraune Masse. Auch andere Phenole reagieren mit Polyprentetrabromid, besonders heftig Resorcin, während Thiophenol nur HBr-abspaltend wirkt. *Stlm.*

Hugo Bornträger. Beitrag zur chemischen Analyse der Guttapercha [1]). — Die Roh-*Guttapercha* des Handels enthält nach Untersuchungen zahlreicher Forscher folgende Bestandteile: Wasser 1 bis 1,5 Proz., Schmutz (Holz und Erde) 3 bis 5,0 Proz., Rein-Gutta, $C_{10}H_{16}$, 30,5 bis 83,5 Proz.; Alban, $C_{10}H_{16}O$, 44,5 bis 7,0 Proz.; Fluavil 21,0 bis 3,0 Proz. *Fluavil*, $C_{40}H_{64}O_3$, ist ein einheitlicher Körper, Sdp. 105°. *Alban* dagegen besteht aus drei besonderen Körpern, die mit a_1, a_2 und a_3 bezeichnet werden; a_1 ist ein bei 200° destillierendes Harzöl, a_2 sd. bei 250°, und a_3 ist ein festes, dem Kolophonium ähnliches Harz. Die Zus. dieser Verbb. ist noch nicht ermittelt. Für die technische Analyse der Handelsguttapercha empfiehlt Vf. folgenden Gang: 2 g Rohguttapercha wird fein zerschnitten in einem Luftstrom bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Differenz ergibt das *Wasser*. Zur Schmutzbestimmung wird 1 g Rohgutta mit 50 ccm Benzin 12 Stdn. in einem tarierten Kolben zum Sieden erhitzt, darauf durch ein gewogenes Filter filtriert, Filter und Kolben getrocknet und gewogen. Aus der Benzinlsg. wird durch Zusatz von 100 ccm A. alle reine Gutta ausgefällt. Man gießt hiervon ab, wäscht mit A. nach und trocknet die Reingutta bei 100°. Zur Bestimmung des Albans ($a_1 + a_2 + a_3$) wird die Benzin und A. enthaltende Fl. auf 50 ccm eingeengt und in einer gewogenen Schale erkalten lassen. Darauf gießt man die Lsg. des Fluavils in eine gewogene Schale ab, verdampft das Lsgs.-Mittel und trocknet bei etwa 80°. *Stlm.*

R. Rickmann in Kalk b. Köln. Verfahren zum Verarbeiten von Gummiabfällen. [D. R.-P. Nr. 109827] [2]). — Mit Leinöl in Lsg. gebrachte Gummiabfälle werden mit SCl_2 oder S behandelt. Statt des Leinöles kann jedes mit S reagierende Öl verwendet werden. *Oett.*

Harze.

Karl Dieterich-Helfenberg. Die Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des Deutschen Arzneibuches IV [3]). — Vf. begrüßt mit Freuden, daß im D. A. B. IV die quantitative Bestimmung der Harzkörper (Säure-, Ester- und Verseifungszahl) Aufnahme gefunden hat. Ohne den Wert der rein chemischen Forschung zu verkennen, glaubt Vf., daß die *reine* Chemie der Harze vorläufig für die Praxis noch nicht verwertbar ist, sondern die in der Technik fußende Wertbestimmung sich ihren eigenen experimentellen *empirischen* Weg wird weiter suchen müssen. *Stlm.*

Karl Dieterich. Zur Analyse der Harze [4]). — Vf. antwortet auf eine Kritik, welche Glücksmann an den vom Vf. für die Analyse

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 502—504. — [2]) Patentbl. 21, 583. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1079—1082. — [4]) Pharm. Post 33, 139.

von Harzen, Balsamen und Gummiharzen vorgeschl
geübt hat.

Max Bamberger und Emil Vischner. Zur K
wallungsharze. (VI. Abhandlung.) Trockene Destillation d
— Bei der Darst. des *Lariciresinols* aus dem Überwallun
wurde fast ausschließlich die bei 97° schm. Modifikat
infolge Umlagerung der bei 169° schm. Modifikation
Kristallisation aus alkoh. KOH. Bei der trockenen Dest
entstand neben CO_2 und gasförmigen Kohlenwasserst
das aus einer wäss., einen aldehydartigen Körper ent
und einem teilweise erstarrenden Öl bestand. Aus de
guajacin, $C_{12}H_{10}(OCH_3)OH$, *Guajacol*, $C_7H_8O_2$, und
140°, isoliert.

Max Bamberger und Emil Vischner. Zur K
wallungsharze. (VII. Abhandlung.) Trockene Destillation
— Das bei der trockenen Dest. des *Pinoresinols* (aus d
harz der Fichte oder Schwarzföhre dargestellt) erhal
stand neben CO_2 und gasförmigen Kohlenwasserstoff
und einer öligen Schicht. Erstere gab Aldehydrkk. u
satz von Na_2CO_3 ölige, stark basisch riechende Tro
öligen Schicht wurde *Guajacol*, $C_6H_4OCH_3.OH$, *Kr*
$(OCH_3).OH$, *Eugenol* oder *Isoeugenol* (?) und hoch sd.
charakterisierte Prodd. (vielleicht Methyläther des
isoliert.

Adolf Gentzsch in Wien. Verfahren zur Erhöh
punktes von Harzen. [D. R.-P. Nr. 109 585][3]). — Man
(nicht destilliertes) W. in auf 200° erhitzte *Harze* ei

Bruno Bruhn. Über Harzsäuren, Harzessenz
Die Abhandlung enthält theoretische Erörterungen übe
einiger Harzsäuren und verwandter Verbb., sowie über
selben zueinander.

Alfred Smetham und F. Robbertson Dod
schaften der Harze mit besonderer Berücksichtigung
Fettsubstanzen in den Seifen[5]). — Die Jodzahl der
abhängig von den Versuchsbedingungen und der Dau
den Harzen nimmt dagegen die Jodzahl bei längerer
auch sind die Zahlen, mit Wijs Reagens erhalten,
Hüblscher Lsg. Gleichwohl ist das erste Reage
rascheren Wirkung geeigneter. Die durch Verseifun
haltenen Harzsäuren haben eine etwas niedrigere Jodz
selbst. Die Jodzahl der Harzsäuren variiert aber ebe
Gemenge von Harzsäuren und Fettsäuren die gleich
zukommen, so sind die analytischen Befunde auf G
mit Vorsicht aufzunehmen.

---

[1]) Monatsh. Chem. **21**, 564—570; Wien. Akad. Ber. 1
— [2]) Monatsh. Chem. **21**, 949—956; Wien. Akad. Ber. **109**
[3]) Patentbl. **21**, 531. — [4]) Chemikerzeit. **24**, 1105—1108
Ind. J. **19**, 101—104.

Charitschkoff. Zur Frage der Verfälschung von Firnissen [1]. russische Firnisse kommen Verfälschungen mit *Kolophonium* *zölen* kaum in Betracht. Dagegen konnte Vf. in zwei Fällen von Solaröl nachweisen. Ihre D. betrug 0,9217 bzw. 0,9227, die D. normaler Firnisse 0,926 bis 0,9584 beträgt. Die Trocken- der verfälschten Firnisse wird sehr herabgedrückt. — Die zum s von Harzöl im Firnis empfohlene Ausfriermethode wird ver- Reiner Firnis darf nicht mehr als 3,5 Proz. in 70%igem A. nzen enthalten. *Stlm.*

·l Prusse in Lodz, Rußland. Verfahren zur Herstellung von k. [D. R.-P. Nr. 114530] [2]. — Man erhält einen in alkohol- erhaltigen Fll. völlig unl. *Siegellack,* wenn man das Harz durch e bzw. abiëtinsaure Salze der Erd- und Schwermetalle ersetzt, A. unl. Kohlenwasserstoffe des Erdöls, fettsaure Salze und auch d Zusatzstoffe zur Mitanwendung gelangen können. *Oett.*

orge Beneké in Southport, England. Verfahren zur Herstellung hlenstoffträgers zum Gebrauch in der Fabrikation von Spreng- [D. R.-P. Nr. 110322] [3]. — Ein geeignetes Oxydationsmittel, lO_3, wird mit einem doppelten Überzug von kohlenstoffhaltigen en (z. B. *Harz* und *Pech*) versehen. Das gepulverte Prod. wird ecks Herstellung von Sprengstoffen mit Nitraten und eventuell ht. *Oett.*

ssel W. Moore. Beitrag zur Analyse von Asa foetida [4]. — in einer früheren Veröffentlichung (1889) die Analysen von ben *Asa foetida* mitgeteilt, die zum großen Teil stark verfälscht Die seit der Zeit an etwa der gleichen Zahl Proben ausgeführten zeigten, daß die Verfälschung der Droge sehr nachgelassen s hatten bei der ersten Serie Analysen nur 3,66 Proz. den ver- Harzgehalt von 50 Proz., bei der zweiten dagegen 47,75 Proz. *Stlm.*

Fahrion. Das Kolophonium im Lichte der neueren Chemie [5]. nik gegen Karl Dieterich-Helfenberg. *Stlm.*

Tschirch. Neue Untersuchungen über die Coniferenharze [6]. ie bisher vom Vf. beschriebenen Tannolharze und Resenharze ch an die *Resinolsäureharze.* Zu diesen gehören die Coniferen- owie die Harze von Agaricus (Polyporus officinalis) und die iaceenharze (Copaïvbalsam, Sansibarbalsam). Über diese dritte se gibt Vf. eine Übersicht, indem er auf frühere, in Gemein- t seinen Schülern ausgeführte Untersuchungen zurückgreift. *Tr.*

Tschirch. Neue Untersuchungen über die Harze der Coni- — Vf., welcher im Anschluß an Tannol- und Resenharze eine ppe von Harzen, die „*Resinolsäureharze*" (Terpenharze), unter- , zählt zu dieser letztgenannten Gruppe 1. die Coniferenharze, garicum (von Polyporus officinalis) und 3. die Caesalpinioideen- opaïvbalsam, Sansibarcopal). Vf. hat die zu untersuchenden

---

hem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7, 1—2; Ref. Chem. Centr. 71, I, 439. — l. 21, 1479. — [3]) Daselbst, S. 755. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 19, Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1288—1291. — [6]) J. Pharm. Chim. 09—414. — [7]) Pharm. Post 33, 609—612; Schweiz. Wochenschr. arm. 38, 534—538.

Harzprodd. in Ä.-Lsg. fraktioniert nacheinander aus
1%iger $CO_3(NH_4)_2$-Lsg., 1%iger Na_2CO_3-Lsg., 1‰- un
In diese Lsgg. treten die Resinolsäuren, im Ä. bleibt Re
äth. Öl, die durch Dest. mit Wasserdampf getrennt wer
ferenharz sind keine Ester, sondern nur Resinolsäuren
und äth. Ölen enthalten. Untersucht wurden folgende H
Balsamum venetum und canadense, Juraterpentin, Straßbu
und Bernstein. Die meisten Säuren gehen in die Na_2CO_3-
wenige auch in die $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. Getrennt werden
stallisation oder Bleiacetat. Im *Lärchenterpentin* (Tere
sind 4 bis 5 Proz. *Laricinolsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, 55 bis 6
β-Larinolsäure, $C_{18}H_{20}O_2$ (durch Bleiacetat trennbar)
15 Proz. *Laricoresen* enthalten. *Straßburger Terpentin* (Ter
ratensis) enthielt 8 bis 10 Proz. *Abieninsäure*, $C_{13}H_{20}O_2$
bonat), 1,5 bis 2 Proz. kristallisierte *Abietolsäure*, C_{20}
50 Proz. *α*- und *β-Abietinolsäure*, $C_{16}H_{24}O_2$, sowie *Abieto*
In *Canadabalsam* (Terebinth. canadensis) wurden 13 Proz
$C_{19}H_{34}O_2$ (aus NH_4-Carbonat), 0,3 Proz. *Canadolsäure*, C
50 Proz. *α*- und *β-Canadinolsäure*, $C_{19}H_{30}O_2$, und 1
Canadoresen, $C_{21}H_{40}O$, gefunden. *Juraterpentin* (Tereb
enthält *Piceapimarsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, *Piceapimarinsäure*,
$(NH_4)_2CO_3$), *α*- und *β-Piceapimarolsäure*, $C_{25}H_{44}O_2$, s
$C_{21}H_{36}O$. Im *Bordeauxterpentin* (Terebinth. gallica) komm
säure, $C_{14}H_{22}O_2$ (aus NH_4-Carbonat), *Pimarsäure*, C_{20}
β-Pimarolsäure, $C_{18}H_{26}O_2$, sowie *Bordoresen*. *Sandarac* e
sierte *Sandaracolsäure*, ($C_{45}H_{66}O_7$ oder $C_{13}H_{20}O_2$), un
Callitrolsäure, ($C_{65}H_{84}O_8$ oder $C_{15}H_{20}O_2$). Im *Bernstei*
abietinsäure, sowie Succinosilvinsäure enthalten, ameri
phonium enthält Abietinsäure, französisches Galipot d
Die Harzsäuren der Coniferen scheinen sowohl den Na
auch den Terpenkern zu enthalten. Zum Schluß gibt Vf.
und Abietinsäure Konstitutionsformeln an, bei denen er
ferenkohlenwasserstoff, dem *Fichtelit*, $C_{18}H_{32}$, der beide
Kerne enthält, ausgeht.

A. Tschirch und G. Weigel. Untersuchungen üb
31. Über den Harzbalsam von Larix decidua (Lärchenterp
zur Untersuchung verwandten Proben Lärchenterpentin
durchsichtig, etwas fluorescierend, dunkelgelb bis gelbbrau
flüssig, an der Luft langsam eintrocknend, stark nach
etwas nach Muskat riechend; l. in Ä., A., Chlf., Aceton,
größten Teil l. in P. Ä. und CS_2. Säurezahl direkt 68,6 bis
70,0 bis 72,2; Verseifungszahl kalt 128,8 bis 134,4, heiß 1
enthält keine Methoxylgruppen. Zur Isolierung der Bern
sich nach älteren Literaturangaben im Lärchenterpenti
der Terpentin trocken destilliert, das Destillat in Ä. auf
mit Sodalsg. durchgeschüttelt. Aus der Sodalsg. wurde
säure und Essigsäure, wohl Zers.-Prodd. der trockenen D

[1]) Arch. Pharm. 238, 387—410.

mp. 182 bis 183°, mit H_2SO_4 abgeschieden. Durch Extraktion
entins mit heißem W. geht ein *Bitterstoff* in Lsg., der sich beim
ofen des W. zers. und die üblichen Rkk. mit FCl_3, Pb-Acetat usw.
r Terpentin wurde nun in dem gleichen Vol. Ä. gelöst und zur
ierten Isolierung der Harzsäuren nacheinander mit 1%iger Am-
arbonat-, Soda- und KOH-Lsg. extrahiert[1]). An Ammonium-
gibt Lärchenterpentin keine Säuren ab. Die durch Zerlegen der
schüttelungen mittels H_2SO_4 erhaltene Rohsäure (60 Proz.) bildet
ßes amorphes Pulver, Smp. unter 100°; ll. in Ä., A., Chlf. usw.,
Teil l. in P. Ä.; Säurezahl direkt 170,8 bis 173,6, indirekt 172,2
0; Verseifungszahl kalt 212,8 bis 218,4, heiß 215,6 bis 235,2.
Auflösungen der Rohsäure in Methyl- oder Äthylalkohol kri-
te ein Körper, der wegen seiner resinolsäureartigen Eigenschaften
lsäure genannt wurde, Smp. 147 bis 148°; ll. in den üblichen
mitteln; Zus. $C_{20}H_{30}O_2$; Molekularbestimmung: gefunden 278,
t 302; Säurezahl direkt 190,4; Verseifungszahl kalt 252,00,
1,8. Aus den Verseifungslaugen wurde die Säure unverändert
bgeschieden. Mithin ist die Verseifungszahl des Lärchenterpentins
f einen Gehalt an Estern usw. zurückzuführen, sondern sie ist
n Harzsäure eigentümlich. Bei direkter Titration der Säure mit
)H entsteht das neutrale *Kaliumsalz*, $C_{20}H_{29}KO_2$, während bei
eifung auf heißem Wege anscheinend ein Dikaliumsalz entsteht.
hrscheinliche Erklärung für dies Verhalten konnte nicht ge-
erden. Von Salzen der Laricinolsäure wurden noch dargestellt:
-Salz, $C_{20}H_{29}KO_2 . 3\,C_{20}H_{30}O_2$; Ag-Salz, $C_{20}H_{29}O_2Ag$; Ca-Salz,
$_2)_2Ca$; Pb-Salz, $(C_{20}H_{29}O_2)Pb$. Die größte Menge der im Lärchen-
enthaltenen Harzsäuren ist amorph; sie wurde durch Fällen
h. Lsg. mit HCl-haltigem W. gereinigt. Durch alkoh. Pb-Acetat-
le dieselbe in eine mit Pb-Acetat fällbare Säure, *α-Larinolsäure*,
nicht fällbare Säure, *β-Larinolsäure*, getrennt; α-Larinolsäure,
, Smp. 80 bis 81°; Säurezahl direkt 198,8; Verseifungszahl kalt
3 316,4; β-Larinolsäure, isomer mit der α-Säure, Smp. 85 bis
urezahl direkt 196; Verseifungszahl kalt 240,8, heiß 302,4.
e Säuren geben Cholesterinrkk. Als letzter Rückstand der äth.
g des Terpentins, nachdem dieselbe durch Ausschütteln mit
und KOH-Lauge erschöpft, der Ä. abgezogen und das äth. Öl
illiert war, blieb ein gelber Harzkörper (15 Proz.) zurück, der
igenschaften nach zur Klasse der *Resene* gehört, bisher jedoch
n erhalten werden konnte. Das *äth. Öl* (15 Proz.) sd. zum
Teil bei 157 bis 170°, nur wenig (5 bis 6 Proz.) sd. bei 190°.
h destillierte Öl hat $D.^{15}$ 0,872, riecht nach Terpentinöl, Muskat
endel und ist im allgemeinen wenig von den übrigen Terpentin-
chieden. *Stlm.*

Tschirch und G. Weigel. Untersuchungen über die Sekrete.
den Harzbalsam von Abies pectinata (Straßburger Terpentin[2]).
auptsächlich in den Vogesen und Südtirol gesammelte Terpentin

---

Über den Gang der Untersuchung vgl. auch Tschirch, Die Harze
Harzbehälter (Leipzig 1900, Gebr. Bornträger), S. 7 u. 269. — [2]) Arch.
38, 411—427.

von Abies pectinata (Weiß- oder Edeltanne), der wegen
und seines feinen Aromas seit dem 16. Jahrhundert
Coniferenharz ist, besitzt bernsteingelbe bis bräunliche
flüssige Konsistenz. An der Luft trocknet er in dünnen
ein; D. 1,120; enthält kein Methoxyl; völlig l. in Ä., C
CS_2, CCl_4, zum Teil l. in Äthyl- und Methylalkohol,
Säurezahl direkt 78,4 bis 84,0, indirekt 81,2 bis 86,8;
kalt 140 bis 145, heiß 151,2 bis 156,8. Der Straßburger
also in bezug auf Bindung von Alkali das gleiche Verhal
terpentin (vgl. vorstehendes Referat). In den Prodd. der
konnte nach der beim Lärchenterpentin näher beschri
Bernsteinsäure, Smp. 184°, nachgewiesen werden. Der
Terpentin enthaltene *Bitterstoff*, der die charakteristi
$FeCl_3$, Pb-Acetat und Salzsäure gab, ist sehr unbestä
nicht rein erhalten werden. Durch Ausschütteln des
Terpentins mit 1%iger Ammoniumcarbonatlsg. wur
(10 Proz.) isoliert; weißes amorphes Pulver, ll. in den ü
mitteln außer P. Ä. und CCl_4, Smp. 114 bis 115°; optis
$C_{13}H_{20}O_2$; Säurezahl direkt 176,4; Verseifungszahl kalt 2
erst nach 1 stündiger heißer Verseifung bildet sich das
Die Säure gibt Cholesterinrkk. — Die durch Ausschütte
mit 1%iger Soda erhaltenen Rohsäuren (50 Proz.) bilde
von seifiger Beschaffenheit. Durch Auflösen in A. gela
stallisierte Säure, *Abietolsäure* (1,5 bis 2 Proz.), zu is
Blättchen vom Smp. 152 bis 153° (Erweichung trat bere
Zus. $C_{20}H_{28}O_2$; Mol.-Gew. gefunden 283, berechnet 300;
rkk., verhält sich gegen Alkali wie Laricinolsäure; Säure
Verseifungszahl kalt 308, heiß 350. Die Säure ist opt
schließt sich eng an die Pimarsäure und Abietinsäure
menge der mittels Soda extrahierten Harzsäuren ist a
sich mit alkoh. Pb-Acetat in eine damit fällbare *α-Abi*
95 bis 96°, und eine nicht fällbare *β-Abietinolsäure*,
trennen. Beide Säuren sind optisch-inaktiv und geben
Zus. $C_{16}H_{24}O_2$. Ihr Verhalten gegen Alkali war:

	Säurezahl	Verseif
	direkt	kalt
α-Abietinolsäure	218,4	235,2
β-Abietinolsäure	217,0	229,6

Das auch mit KOH-Lauge erschöpfte Terpentin hinterl
äth. Öl abgetrieben ist, einen hellgelb gefärbten Harzkö
(12 bis 16 Proz.), l. in Ä., unl. in A.; weißes amorph
168 bis 169°; indifferent gegen heißes Alkali; Zus. $C_{19}H$
sterinrkk. analog den früher isolierten Resenen. Das *ä*
hat D. 0,860, sd. zum größten Teil zwischen 148 und
nach Citronen und Melisse. An der Luft verharzt es u
gelbe Färbung und saure Rk. an.

A. Tschirch und Ed. Brüning. Untersuchungen über die Sekrete. 33. Über den Harzbalsam von Abies canadensis (Canadabalsam [1]). — Der untersuchte *Canadabalsam* (von Abies canadensis) war vollkommen klar, hellgelb bis grün gefärbt, schwach fluorescierend; von bitterem Geschmack, aromatischem Geruch und dickflüssiger Konsistenz; völlig l. in Ä., Bzl., Chlf., CCl_4, CS_2, Toluol, zum größten Teil l. in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Essigäther, P.Ä.; es hinterblieb ein weißer Rückstand. An der Luft trocknete er langsam ein, ohne kristallinische Struktur zu zeigen. Säurezahl direkt 84,03, indirekt 84,85; Verseifungszahl kalt 93,62, heiß 197,7. In den Prodd. der trockenen Dest. des Balsams wurde *Bernsteinsäure*, Smp. 184,5°, nachgewiesen. Der mit heißem W. extrahierte *Bitterstoff*, der die charakteristischen Rkk. mit $FeCl_3$, Pb-Acetat und Gerbsäure gab, war eine dunkelbraune, nicht kristallisierende Substanz. Aus dem in Ä. gelösten Balsam wurde mit Ammoniumcarbonat eine amorphe Säure, *Canadinsäure* (14 Proz.), isoliert; Smp. 135 bis 136°; ll. in Ä., A., Bzl. usw., unl. in W. und P.Ä.; gab Cholesterinrkk. Zus. $C_{19}H_{34}O_2$. Säurezahl direkt 191,82; Verseifungszahl kalt und heiß 191,77 bzw. 191,8. Hierdurch ist erwiesen, daß Canadinsäure keine Verseifungszahl, sondern nur eine Säurezahl besitzt. Die mit Soda extrahierten Harzsäuren ließen sich durch alkoh. Pb-Acetat in eine amorphe fällbare Säure und ein Gemisch zweier nicht fällbarer Säuren trennen. Aus letzterem Gemisch wurde eine geringe Menge (0,3 Proz.) einer kristallinischen Säure, *Canadolsäure*, erhalten; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. usw. Smp. 143 bis 145°, optisch-inaktiv. Zus. $C_{19}H_{28}O_2$; Mol.-Gew. gefunden 299, berechnet 288. Säurezahl direkt 191,85; Verseifungszahl kalt 247,85, heiß 328,38. Die Säure gibt also eine Säure- und Verseifungszahl. Die amorphen Harzsäuren, α- und *β-Canadinolsäure*, unterscheiden sich nur durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Pb-Acetat; die erste ist fällbar, die zweite nicht. Sie sind l. in den üblichen Lösungsmitteln; Smp. 95°; sintern bei 89 bis 90°. Zus. $C_{19}H_{30}O_2$. Verhalten gegen Alkali:

	Säurezahl direkt	Verseifungszahl kalt	Verseifungszahl heiß
α-Canadinolsäure	199,89	200,14	200,7
β-Canadinolsäure	197,79	199,13	198,88

Die beiden Säuren geben also nur Säurezahlen. Der auch mit KOH-Lauge, an die nichts mehr abgegeben wurde, erschöpfte Balsam hinterließ nach dem Abdestillieren des Öles einen Harzkörper (7 Proz.), der alle Eigenschaften der Resene besaß. Das *Canadoresen* wird durch Lösen in Ä. und Fällen mit A. rein erhalten. Smp. 170°; Zus. $C_{21}H_{40}O$. Ein Teil des Resens (5 Proz.) scheidet sich bereits beim Ausschütteln der äth. Balsamlsg. mit Sodalsg. infolge Verdünnung des Ä. mit W. aus. Das *äth. Öl* (24 Proz.) sd. bei 160 bis 167°, riecht nach Citronen, Melisse und Terpentin, nimmt an der Luft saure Rk. an. *Stlm.*

A. Tschirch und E. Brüning. Untersuchungen über die Sekrete. 34. Über den Harzbalsam von Picea vulgaris Link (Juraterpentin [2]). —

[1]) Arch. Pharm. 238, 487—504. — [2]) Daselbst, S. 616—630.

Der von Picea vulgaris Link gesammelte Terpentin stellt
Gemenge von Nadeln, Rindenstücken und Holz der Ro
durchtränkt dar. Der mittels Ä. gereinigte Terpenti
Materials) bildet eine dunkel goldgelbe, dickflüssige
üblichen Lösungsmitteln, nur zum Teil l. in P. Ä., unl.
direkt 127,07, indirekt 127,53; Verseifungszahl kalt 12
Eine Probe anderer Provenienz zeigte das gleiche Verh
gelöste Terpentin gab an 1%ige Ammoniumcarbonat
Piceapimarinsäure (2 bis 3 Proz.), ab, weißes amorph
130 bis 132°; unl. in W. und P. Ä., l. in den anderen
gibt Cholesterinrkk. Zus. $C_{13}H_{20}O_2$; Säurezahl 261,91.
keine Verseifungszahl. Mittels 1%iger Sodalsg. wurde
amorpher Harzsäuren extrahiert. Durch Lösen der Roh
alkohol wurde eine geringe Menge einer kristallisierten,
Pimarsäure gleichenden Säure, *Piceapimarsäure* (2 Pro
144 bis 145°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer W
Mol.-Gew. gefunden 305, berechnet 302. Säurezahl
seifungszahl liefert den gleichen Wert, ebenso wie bei
sischem Terpentin isolierten Pimarsäure. An Salzen wu
K-Salz, $C_{20}H_{29}KO_2$, biegsame Nadeln; Ca-Salz, ($C_{20}H_{2}$
unl. in W., l. in A. und Ä.; Pb-Salz, $(C_{20}H_{29}O_2)Pb$, Na
wl. in A. und Ä.; Ag-Salz, $C_{20}H_{29}O_2Ag$, Flocken, u
A. und Ä. Die Hauptmenge der durch Soda aus de
isolierten Säure war amorph. Durch alkoh. Pb-Aceta
in eine fällbare *α-Piceapimarolsäure* und eine nicht
pimarolsäure trennen; erstere beginnt bei 90° zu si
bei 95°, letztere erweicht bei 88° und schm. bei 94°,
Säurezahl der α-Säure 165,62, der β-Säure 165,08.
wird kein weiteres Alkali gebunden. K-Salz, $C_{25}H_{43}$
terpentin enthält, wie Canadabalsam, nur ein in A. unl.
(10 bis 12 Proz.), weißes amorphes Pulver, Smp. 169 b
Bzl., Chlf., wl. in P. Ä., unl. in A., Aceton, Eisessi
$C_{21}H_{36}O$. Frischer Terpentin lieferte bei der Dampfdest
von Terpentingeruch. Aus einem 15 Jahre alten Präp
3,5 Proz. äth. Öl erhalten. Außerdem enthält der Ju
Spuren *Bernsteinsäure* und *Bitterstoff*.

A. Tschirch und E. Brüning. Untersuchungen ü
35. Über den Harzbalsam von Pinus Pinaster (Bordeau
Der zur Untersuchung vorliegende Bordeauxterpentin
liche, trübe, sehr zähflüssige Masse von gelbbrauner Farb
Mikroskop zeigten sich Kristalle. Der Geruch war eigentü
Der Terpentin ist l. in den üblichen Lösungsmitteln, u
zahl etwa 123,5. Säure- und Verseifungszahl fallen zus
gilt von den aus dem Terpentin isolierten Verbb. M
moniumcarbonatlsg. wurde eine Säure, *Pimarinsäure* (6,5
amorphes weißes Pulver, Smp. 118 bis 119°; optisch-akti
Säurezahl 251,94. K-Salz, $C_{14}H_{21}O_2K$. Aus den mittels
erhaltenen Harzsäuren (51 bis 52 Proz.) wurden durch

[1]) Arch. Pharm. **238**, 630—648.

8 bis 10 Proz. *Pimarsäure* isoliert. Zus. $C_{20}H_{30}O_2$, warzenförmige gebilde vom Smp. 144 bis 146°, l. in den gebräuchlichen Lösungs-; optisch-inaktiv. Säurezahl 185,66. Die durch Digerieren von ıxterpentin mit A. direkt erhaltene Pimarsäure, Smp. 144 bis 145°, in allen Eigenschaften mit der durch Soda extrahierten Säure , nur war sie optisch-aktiv; $[\alpha]_D$ — 4,66 bis 5,33° (in 5%iger ₋sg.). Hierdurch ist erwiesen, daß die Inaktivität der nach dem lichen Verfahren erhaltenen Säure auf die Darstellungsweise zuführen ist. *Pimarsäure*, Smp. 144 bis 145°; $[\alpha]_D + 19{,}66$, wurde ıs angeblich echtem amerikanischen Kolophonium isoliert, wähvei andere Sorten amerikanischen Kolophoniums nur *Abietinsäure* ı. Es soll noch untersucht werden, welcher botanischen Abstamlas erste Prod. ist. Aus den Kristallisationslaugen der Pimarvurde durch Trennung mit Pb-Acetat die fällbare *α-Pimarol*-Smp. 90 bis 91°, und die nicht fällbare *β-Pimarolsäure*, Smp. 89 erhalten. Zus. $C_{18}H_{26}O_2$; Säurezahl 195,91 bzw. 196,44. K-Salze, $)_2$K. Das nach Entfernung der Harzsäuren und Abdestillieren Öles zurückbleibende Resen, *Bodoresen* (5 bis 6 Proz.), stellt eine nicht rein zu erhaltende Masse dar. Das *äth. Öl* (25 bis 26 Proz.) 0,865, sd. zum größten Teil zwischen 150 und 175°, riecht nach inöl und verharzt leicht an der Luft, wobei es saure Rk. annimmt. em enthält der Bordeauxterpentin Spuren *Bernsteinsäure* und *off*. — Vf. berichten sodann über die Löslichkeit der aus den enharzen isolierten Bestandteile in 80%igem Chloralhydrat. Es ich heraus, daß die Harzsäuren der Coniferen darin in der Kälte in der Wärme ll. waren, während die Resene, mit Ausnahme icoresens, völlig unl. waren. Die Verharzung des Terpentinöls ı Vff. aus einer Oxydation desselben an der Luft; es entsteht auptsächlich ein resenartiger Körper und nur sehr wenig einer äure. *Stlm.*

Fabris. Über künstliche Terpentine[1]. — Sechs verschiedene insurrogate gaben folgende Analysenresultate:

	Dest.-Prodd. bis 250°	Säurezahl	Verseifungszahl
robe I	13,0 Proz.	113,8	119,2
„ II	6,5 „	108,3	113,6
„ III	6,0 „	109,2	115,0
„ IV	7,0 „	108,3	114,5
„ V	6,5 „	105,8	115,0
„ VI	6,0 „	107,2	115,6

ı entsprechenden Werten für reines Kolophonium berechnet sich der Surrogate im Mittel zu 66 Proz. Kolophonium, 26,5 Proz. Harzöl Proz. Terpentinöl. — Echte Terpentine sind an ihrem balsamischen und dem Gehalt an 15 Proz. flüchtigem, unter 200° sd. Öl von ten zu unterscheiden. Außerdem ist die Säurezahl der Surrogate

[1]) L'Orosi 23, 145—151; Ref. Chem. Centr. 71, II, 595.

höher, die Differenz zwischen Säure und Verseifungszahl niedriger wie bei den natürlichen Prodd. Vor allem erkennt man die künstlichen Prodd. an ihrem Gehalt an Harzöl. Zum Nachweis desselben werden 5 g Öl in 20 ccm 96%igem A. gelöst und mit Phenolphtaleïn und 10%iger KOH bis zur Rotfärbung versetzt. Aus der trübe gewordenen Fl. scheidet sich beim Stehen das Harzöl in öligen Tropfen aus. *Slm.*

E. Wightman Bell. Britisch-Guiana-Copaïvabalsam[1]. — Abgesehen von der Drehung seines äth. Öles ($\alpha = -9^{\circ}$ im 100 mm-Rohr), entspricht dieser *Copaïvabalsam* in seinen Eigenschaften der Britischen Pharmakopöe, ist nur reiner. *Tr.*

E. Wightman Bell. Copaïvabalsam[2]. — Vf., der eine große Zahl von Handelsproben untersucht hat, schlägt vor, daß eine bestimmte Vorschrift zur Bestimmung des prozentualen Ölgehaltes von der Pharmakopöe gegeben werde, ferner, daß die Zahlen für die optische Drehung des äth. Öles erniedrigt und die Titration des Oleoresins (Harzfaktor) eingeführt werde. *Tr.*

W. Lippert und H. Reissiger. Über Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale[3]. — Vff. teilen die bei einer Reihe von Kopalen ermittelten Säure- und Verseifungszahlen mit. *Slm.*

Julius Baetz in Harburg. Verfahren zur Herstellung von Kopalharztinkturen. [D. R.-P. Nr. 112856][4]. — Gepulvertes *Kopal* wird in dünnen Schichten bei einer Temperatur von 60° der Einw. der Luft ausgesetzt. Das erhaltene Prod. wird in Ä. gelöst. Durch die Oxydation des Harzes sollen jene Bestandteile des Kopals, welche beim Polieren mit Leinöl schmierige Massen bilden, in die unlösliche Form übergeführt werden. *Oett.*

Rudolph Hauke. Über Myrrha[5]. — Um die Reinheit und Echtheit von Myrrha auf rasche und einfache Art untersuchen zu können, hat Vf. verschiedene Handelswaren untersucht und gibt auf Grund seiner Untersuchungen eine Prüfungsvorschrift an, nach der man die Droge sowohl als auch die Myrrhentinktur prüfen kann. *Tr.*

F. Dietze. Über die Prüfung des Perubalsams und des Wismutsubgallats nach dem Entwurfe zum D. A. B. IV[6]. — Bezüglich des Perubalsams handelt es sich um Meinungsverschiedenheiten, die über die Esterzahl des Perubalsams herrschen. Bei dem Wismutsubgallat hält Vf. die auch von Gaebler als recht genau bezeichnete Oxalatmethode zur Bi-Bestimmung für besser als Glühen des Subgallats. *Tr.*

P. Guigues. Untersuchungen über die Löslichkeit des weißen Scammoniumharzes in Äther[7]. — Um die Frage der Löslichkeit dieses Harzes in Ä., über die verschiedene Angaben gemacht wurden, aufzuklären, hat Vf. sowohl den Einfluß der im Ä. als auch im Harz enthaltenen Verunreinigungen auf die Ätherlöslichkeit untersucht. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß eine geringe Menge W. genügt, um einen Teil des Harzes ätherunl. zu machen, während umgekehrt im Ä. enthaltener A. das Harz vollständig l. macht. Das vom Vf. untersuchte

---

[1]) Pharm. J. [4] 11, 98; Ref. Chem. Centr. 71, II, 535. — [2]) Pharm. J. [4] 11, 98—99; Ref. Chem. Centr. 71, II, 535. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1047—1050. — [4]) Patentbl. 21, 1109. — [5]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 38, 274—277, 314—319, 341—346. — [6]) Pharm. Zeitg. 45, 248—249. — [7]) J. Pharm. Chim. [6] 11, 529—535.

ielt 5,34 Proz. W. Bei getrocknetem Harz schwankte die Menge unl. Rückstandes zwischen 8,8 und 12,4 Proz., bei feuchtem schen 4 und 23,8 Proz. Auch die Menge des angewandten Ä. Einfluß auf die Lsg., da man durch Zufügen von mehr Ä. zu ren äth. Lsg. des Harzes einen unl. Rückstand erhält. *Tr.*

---

ie der Farbstoffe. Farbstoffe unbekannter Kontution. Natürlich vorkommende Farbstoffe, Färberei, Druckerei, Bleicherei.

alenta. Zur Prüfung von Druckfarben auf Lichtechtheit [1]). — rüfende trockene *Pigmentfarbe* wird mit der halben bis viertel inen Leinölfirnisses angerieben und mit dieser Druckfarbe, sowie in gleicher Weise verriebenen Vergleichsfarbe ein Stück holz- Hadernpapier bedruckt. Die bedruckten Flächen werden zum schwarzem Papier abgedeckt und gleichzeitig dem diffusen t so lange ausgesetzt, bis der Vergleichsfarbstoff zum größeren ebleicht ist. Sollte der zu prüfende Farbstoff noch nicht verein, so nimmt man ein anderes Probeblatt und wiederholt hren so lange, bis auch der zu prüfende Farbstoff entsprechend worden ist. Die Bestimmung jener Farbmenge, welche von der bedruckten Fläche befindlichen, zur optischen Prüfung gen Farbstoffquantum durch das Licht zerstört wurde, geschieht imetrischem Wege mit dem Stammerschen Kolorimeter. Man ierbei eine aus einem geeigneten Teerfarbstoff bereitete Farbn, deren Farbe jener des mit Farbstoff bedruckten Probe- entspricht. Die Durchführung des Versuchs, sowie die Be- des vom Lichte zerstörten Farbstoffs und des Verhältnisses *echtheit* zweier Farbstoffe werden näher erläutert. Zum Schlusse n einer Tabelle die Resultate der Untersuchung einer Anzahl kfarben angeführt. *Dz.*

isley. Untersuchungen über die Färbetheorien [2]). — Kocht Lsg. von reinem Rosanalin längere Zeit bei Abschluß von ärbt sich dieselbe immer intensiver, was auf eine Isomerisierung führt wird; in dieser Lsg. färbt sich Seide bekanntlich bei Ggw. li intensiv rot; genau so verhält sich Amylalkohol gegenüber nilinlsg. Kalte Lsgg. von Rosanilin färben weder Seide noch hol. Genau so verhalten sich die Basen des Malachitgrüns, oletts u. a. Vf. erblickt darin eine Stütze der O. N. Wittrbetheorie. Genau wie Amylalkohol verhält sich Anilin. Da t Rosanilin kein Salz bilden kann, so ist die rein chemische ng der Färbung in diesem Falle — per analogiam — widerlegt. e chemische Theorie der Färbung sprechen auch noch eine derer Beobachtungen beim Dimethylorange. Dimethylorange le orange wie den Amylalkohol, wird aber durch Säuren gef. faßt, wie Witt, die Färbung als eine feste Lsg. des Farbler Faser auf. *Schm.*

---

sterr. Chemikerzeit. 3, 265—267. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 865—874.

A. Hantzsch und G. Osswald. Über die Umwandlun basen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide und -Sulfon Vff. zeigen in dieser sehr umfangreichen Abhandlung, daß be Farbstoffen vom Typus chinoider NH_4-Salze die aus ihnen e Basen primär echte, farbige Ammoniumbasen vom Dissoz des Kalis sind, deren Ammonium-Ion also noch die ursprüngli Atomgruppierung besitzt. Die meisten dieser Basen wandeln derselben Weise wie die echten Acridiniumbasen bereits in Ls weniger rasch in nicht leitende, nicht lösliche, farblose „Pse basen" um, die vielfach, z. B. in der Triphenylmethanreihe, kannten Carbinolen identisch sind. Entsprechend den Hy können sich auch Cyan-, sowie Sulfonsäureverbb. umlager sowie SO_3H-Gruppe wandert in demselben Sinne wie da indem Cyanide und Sulfonsäuren vom Carbinoltypus ent schlagen eine entsprechende Nomenklatur vor und bezeichn fuchsinschweflige Säure als Pararosanilinchlorhydratleuk $[NH_2.C_6H_4]_2.HCl(NH_2.C_6H_4)C.SO_3H$. Zu den umlager Farbstoffbasen gehören die Basen der Triphenylmethan- un methanreihe, von denen die Basen aus Kristallviolett, P Bittermandelölgrün und Auramin untersucht wurden, zwei Azoniumfarbstoffe (Rosindone, Rosinduline, Flavindulin). Si in wäss. Lsg. eine mehr oder minder rasch bis fast auf N Leitfähigkeitsabnahme. Nicht umlagerungsfähige Farbstoffb Safranine und Thiazine. Im allgemeinen Teile der Arbeit die Kurven für die Isomerisation von Ammoniumfarbbasen basen, sowie Kurven für die Isomerisation von Pararosani zu Pararosanilinleukocyanid. Im experimentellen Teile der die Umlagerung der Auraminbase besprochen und die Leitfäh Base, sowie ihres Chlorhydrats bestimmt. Bei der Brillantgrü die Leitfähigkeit der Base, sowie ihres Sulfats, bei der Krist die Leitfähigkeit der Base und des Chlorhydrats, bei Para die Leitfähigkeit der Pararosanilinbase, der Pararosaniliniu des p-Leukanilintrichlorhydrats, $[CH(C_6H_4NH_2.HCl)_3 + H_2$ Bei Versuchen, durch welche die Umwandlung von Para cyanid in Pararosanilinleukocyanid gezeigt werden sollte, wu fähigkeit von Pararosanilincyanid bestimmt. Ferner enthäl mentelle Teil der Arbeit die Beschreibung folgender Verb *violettleukocyanid*, $C_{26}H_{30}N_4 = CN.C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, erhäl Einw. überschüssiger CNK-Lsg. auf kalte Farbstofflsg. Licht zu schützen; es bildet farblose, kreuzweise gelager Smp. 288 bis 290° unter Zers. *Kristallviolettleukocyanidtr* $C_{26}H_{33}N_4Cl_3$, scheidet sich aus der salzsauren Lsg. des Kr leukocyanids in farblosen Kristallen ab. *Doppelverb. mit HgC* $.3HgCl_2$, weißer, flockiger Niederschlag. *Jodhydrat* (fei Nadeln) gibt mit Jodlsg. das *Polyjodid*, $C_{26}H_{33}N_4J_5$, dunke stalle, Smp. 183 bis 184°. *Malachitgrünleukocyanid*, $C_{24}H_{25}N_3$ $.C_6H_4]_2C_6H_5.C.CN$, farblose Kristalle, Smp. 176° unter Ze *grünleukocyanid*, $C_{28}H_{33}N_3$, weiße Kristalle, Smp. 160°, *D*

[1]) Ber. **33**, 278—317.

2 HCl, fast farblose Kristalle. *Brillantgrünleukosulfonsäure*, $_2$S = $[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2.C_6H_5.C.SO_3H$, erhält man aus dem urch Einw. von SO_2, farbloses, bei 154⁰ schm. Prod. *Brillant-leukosulfosäure*, $C_{27}H_{36}O_7N_2S_2$, entsteht beim Einleiten von ne wäss. Suspension von Brillantgrünsulfat, feine farblose us W.), Smp. 137⁰ unter Gasentw. *Pararosanilinchlorhydrat-säure (sog. Fuchsinschweflige Säure)*, $C_{19}H_{20}O_3N_3ClS + 2H_2O$ $C_6H_4]_2[HCl.NH_2.C_6H_4].C.SO_3H + 2H_2O$, fast weiße Masse. apitel „Umwandlung von Azoniumbasen“ wird die Leitfähig- Rosindulinchlorhydrat, Rosindonchlorid, Chlornaphtophen-drat, Chlorphenophenazoniumbromid, Flavinduliniumchlorid Flavindulinbase angegeben. Bei den nicht umwandelbaren asen handelt es sich um die Bestimmung der Leitfähigkeit osafraninchlorhydrat, Phenosafraninbase und der Methylen- *Tr.*

fried Jakobi. Die Berichte über die Fortschritte der Farben- Färberei, Druckerei usw. von Prof. Dr. Hugo Erdmann- - Eine Berichtigung und Ergänzung derselben [2]. *Schm.*

éric Reverdin. Übersicht über die neuen Farbstoffe in uf ihre Anwendung zum Färben [3]. — Die Arbeit enthält eine stellung der neuen technischen Farbstoffe, ihrer Eigenschaften ndung, die Vf. bespricht. Eine tabellarische Übersicht zeigt ten der Farbstoffe. *Schm.*

éric Reverdin und Pierre Crépieux. Untersuchungen mung des Einflusses der Stellung verschiedener chromogener n Molekül auf die Nuance und die Eigenschaften der Farb- - Vff. haben sich damit beschäftigt, den Einfluß der Stellung ogene NH_2 (oder N=N), NO_2 und Cl auf Farbänderung schaften der Azofarbstoffe zu untersuchen, die sich von den und chlorierten Basen herleiten. Sie haben die Nitro-o-tolui-die meisten der theoretisch möglichen Monochlortoluidine be- durch Kombination ihrer Diazoverbindungen mit 1,4-Naphtol- die betreffenden Farbstoffe hergestellt. Die Ergebnisse dieser ungen haben bis jetzt keine besondere Regel über den Einfluß er Gruppen erkennen lassen. Bei den von den Nitrotoluidinen nden Farbstoffen ist die geringe Lichtbeständigkeit beachtens-vielleicht auf der benachbarten Stellung der Azogruppe und e beruht. Die von den Chlortoluidinen sich ableitenden ver- ähnlich; auch ihre Unbeständigkeit gegen Licht scheint von barten Stellung von Cl und N_2 abzuhängen. *Schm.*

ice Prud'homme. Neue Farbstoffe mit sauren Eigen- — Verf. hat auf Farbstoffe oder deren Leukobasen, welche ruppe enthalten, ein Gemisch von Formaldehyd und Natrium-wirken lassen und ist zu einer Reihe von Farbstoffen gelangt, eilweise recht beständig, beim langen Kochen mit Mineral- unter Verlust der Sulfogruppe zers. Letztere ist daher nicht

mikerzeit. **24**, 493. — [2]) Chem. Ind. 1900, S. 1—10. — [3]) Monit. **14**, I, 135—139, 283—287. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 834—836; at. [4] **10**, 112—121. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 456—457.

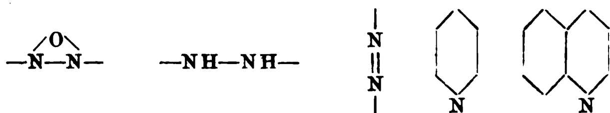
direkt an den Benzolkern gebunden, sondern unter V

Amidogruppe, gemäß folgender Bildungsgleichung: R.NH

$= R.N<^{CH_2.SO_3H}_{H} + H_2O$. Daher ist auch ein Gem

aldehyd und SO_3NaH ohne Einfluß auf solche Farbsto
Gruppe alkyliert ist, wie auch auf Imidokörper. Der
wurden *Fuchsin*, *Säurefuchsin*, *p-Nitrodiaminotripheny*
nine, *Safranine* und die *Nitrilaniline*.

A. Seyewetz. Über die Kombination der basische
den sauren Farbstoffen [1]). — Vf. hat einerseits das *Aur*
basischer Farbstoffe auf aromatische Verbb. einwirken l
Carboxyl verschiedene andere saure Gruppen enthalte
auf *Ammoniumpikrat* als Typus für die sauren Farbst
Körper mit anderen basischen Gruppen neben der A
zu sehen, ob die so erhaltenen Gemische unlösliche Komb
Er fand, daß aromatische Verbb. mit einer oder mehre
sauren Gruppen, wie COOH, OH, SO_3H, NO_2, CO–CO
schlag mit Auramin geben, daß aber solche mit zwei
verschiedenen sauren Gruppen in W. schwer l. Kombina
amin geben können. Es machen anscheinend *eine* COO
Gruppe eine Ausnahme, doch bildet sich bei Verstärkun
eine dritte (verschiedene) Gruppe eine schwer l. Verb.
auf Ammoniumpikrat zeigte sich, daß 1. weder nicht färb
mit einer oder mehreren aliphatischen Amidogruppen,
die Gruppen =NH, N≡, –N=N– enthalten, einen N
Ammoniumpikrat geben; 2. daß die Ggw. einer einzig
im aromatischen Kern mit der Azogruppe genügt, um
Ammoniumpikrat hervorzurufen; 3. daß nicht färben
Verbb., die nur einen der folgenden Reste enthalten:



keine Fällungen zu geben scheinen. Aus seinen weiteren
zieht Vf. folgende Schlüsse: 4. Bringt man in aromatis
chromophore Gruppen gleichzeitig OH- und NH_2-Grupp
wieviel, so erhält man weder mit Ammoniumpikrat no
Fällungen. 5. Dasselbe scheint der Fall zu sein, wenn
den Verbb. gleichzeitig mit der NH_2- die COOH-, OH
beide gleichzeitig enthalten. 6. Die Ggw. einer einzigen
einer aromatischen Verb. mit mehreren Amidogruppen
die allgemeine Eigenschaft saurer Farbstoffe, Auramin z

F. Pollak. Die substantiven Farbstoffe [2]). — Vf.
in den letzten Jahren genommenen Patente zur Dar
Schwefelfarbstoffe folgendermaßen: I. *Farbstoffe aus ei*
und Naphtalinderivaten, durch Verschmelzen der vers

[1]) Compt. rend. 130, 842—844; Bull. soc. chim. [3]
[2]) Österr. Chemikerzeit. 3, 465—470; Ref. Chem. Centr. 71,

Oxy-, Amido-, Nitro- und Sulfoderivate der Benzol- und Naphtalinreihe mit Schwefel und Schwefelnatrium mit oder ohne NH_3 erhalten. Wichtigster Vertreter: Vidalschwarz aus *p*-Phenylendiamin und p-Amidophenol. II. *Schwefelfarben aus Diphenylaminderivaten*, gleichfalls durch Schwefelschmelze. Wichtigster Farbstoff: *Immedialschwarz* von Cassella aus Oxydinitrodiphenylamin. III. *Farbstoffe aus Anthrachinonderivaten.* IV. *Claytonschwarz*, aus Thiosulfaten und p-Nitrosophenol. V. *Chlorschwefelverfahren.* Blauschwarze, basische Farbstoffe aus SCl_2, S_2Cl_2 und p-Amidophenolen. *Schm.*

Siegfried Jakobi. Über die Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A[1]). — *Solidogen A*, vielleicht Benzylidenverb., der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, eine bräunlichgelbe, dickflüssige Lsg. von Aldehydgeruch, hat die Eigenschaft, die meisten substantiven Farbstoffe gegen Essigsäure, teilweise gegen HCl und H_2SO_4 (säure-) echt zu machen. Da die Ätzbarkeit der mit Solidogen nachbehandelten Färbungen weniger gut ist, so muß das Ätzen stets vor der Solidogennachbehandlung geschehen. *Schm.*

Camille Schoen. Notiz über Disulfitfarben[2]). — Die korrodierenden Eigenschaften der mit Disulfit bereiteten Farben Alizarinblau, Coeruleïn usw., gegenüber den stählernen Rakeln, können durch Zusatz eines in W. l. Aldehyds oder Ketons verhindert werden, so daß die Farblsg. ohne Zers. zum Kochen erhitzt werden kann. Es bildet sich offenbar eine Verb. zwischen dem Disulfitfarbstoff und dem Aldehyd oder Keton. *Schm.*

Fr. Pröscher. Fällbarkeit von Farbbasen durch Ammoniumpersulfat[3]). — Eine große Anzahl von *Farbbasen* wird durch Ammonpersulfat aus ihren Lsgg. gefällt. Von Alkaloiden wird nur Apomorphin als käsiger Niederschlag gefällt, aber dann in kurzer Zeit oxydiert. *Schm.*

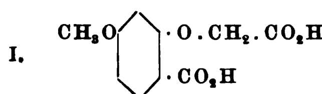
C. J. Reichardt in Tiefenort in Th. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs aus Birkenrinde. [D. R.-P. Nr. 106724][4]). — Die zerschnittene Rinde jüngerer Birkenstämme wird in mit Alkali oder kohlensaurem Alkali versetztem W. geweicht, hierauf tüchtig gekocht und filtriert. Das rotbraune Filtrat gibt mit HCl einen rotbraunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und vorsichtigem Trocknen ein rotbraunes, in A. l. Pulver darstellt, welches in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Der Farbstoff soll zum Färben kosmetischer und pharmazeutischer Prodd. Verwendung finden. *Oett.*

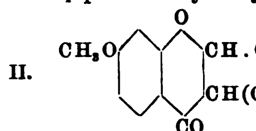
A. B. Griffiths. Der grüne Farbstoff von Amanita muscaria[5]). — Vf. hat die chemische Zus. des in *Amanita muscaria (Agaricus muscarius)* vorkommenden Farbstoffs bestimmt. Seine filtrierte Lsg. in Chlf. und Ä. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrmals in Chlf. gelöst und zur Trockne verdampft. Er ist amorph, hat die Formel $C_{29}H_{20}O_{10}$; seine Lsgg. geben keine charakteristischen Absorptionsbänder im Spektroskop. Der rote Farbstoff von *Amanita muscaria* entspricht der Formel $C_{19}H_{18}O_6$. *Schm.*

---

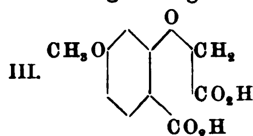
[1]) Chemikerzeit. **24**, 566. — [2]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1900, S. 152, Mai-Juni, Versiegeltes Schreiben vom 18. März 1898; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 748. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 262. — [4]) Patentbl. **21**, 61. — [5]) Compt. rend. **130**, 42.

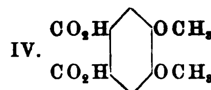
A. W. Gilbody, W. H. Perkin jun. und J. Yates. Ül
— *Trimethylbrasilin* liefert, wie früher beschrieben [2]), bei c
mit Chromsäure *Trimethylbrasilon*, letzteres beim Erhitze
Verlust Dehydrotrimethylbrasilon. *Trimethylbrasilon* wird
lung mit Phenylhydrazin red. zu $C_{19}H_{18}O_4$, Smp. 173°, l. in l
säuren mit purpur- oder orangeroter Farbe. — Trimethylb
bei der Oxydation mit $KMnO_4$ hauptsächlich folgende Subst
zweibasische *Säure*, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 175°, liefert beim S
Pottasche eine Substanz, die mit $FeCl_3$ eine violette Färbu
leitet sich daher vom Resorcinrest des Brasilinmol. ab. I
mit H_2O auf 200° wird CO_2 abgespalten unter Bildung eine
Säure, $C_9H_{10}O_4$, Smp. 119°. Diese Substanz, *Methylreso*
ist synthetisch bereitet aus Methylresorcin, Na-Äthylat u
ester und durch Verseifen des entstandenen *Methylreso*
äthylesters, $C_{11}H_{14}O_4$, Sdp.$_{25}$ 182°. Aus der Bildung vo
salicylsäure aus Brasilin [3]) (s. u.) folgt für die Säure
Konstitution als Methylcarboxylresorcylessigsäure (I).
basische *Säure*, $C_{12}H_{12}O_6$, Smp. 129,5°, bereits beschrieben
konz. H_2SO_4 bei 80° unter H_2O-Verlust eine *Säure*, C_1
196°, und bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Methoxysalic

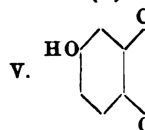




Ihre Konstitution ist daher wahrscheinlich II. — 3. Eine
Säure, $C_{19}H_{18}O_9$, Smp. 208°, wl. in W. — *Ag-Salz*,
Dimethylester, $C_{21}H_{22}O_9$, Smp. 110°. Die Säure bildet kein
mit Na-Amalgam red., eine *Säure*, $C_{19}H_{18}O_8$, Smp. 227°. I
der Säure $C_{19}H_{18}O_9$ mit alkoh. Pottasche auf 140° tritt w
Reduktion ein nach der Gleichung: $C_{17}H_{16}O_5(CO_2H)_2 + 2$ I
$+ CO_2$. — $C_{17}H_{20}O_5$, Smp. 140°, Nadeln aus A., ist wahr
Lacton. — 4. Eine *Säure*, vielleicht $C_{13}H_{14}O_8$, Smp. 214 b
Zers., wl. in W., gibt gleichfalls, mit Pottasche geschmolze
mit $FeCl_3$. — 5. *Metahemipinsäure*. Nach den bisherig
und besonders auf Grund der Bildung von Methylcarboxy
säure und Metahemipinsäure aus Brasilin (III u. IV) ersc
den wenigen möglichen Formeln die für das *Brasilin* (V) w





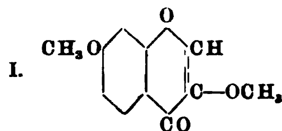


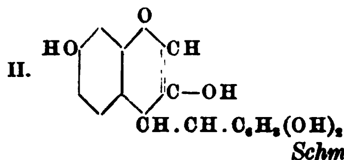
v. Kostanecki und Feuerstein. Bestimmung der
des Brasilins [5]). — Vff. haben gefunden, daß der *Dimethyl*

---

[1]) Chem. News 81, 237. — [2]) Proc. 15, 27; JB. f. 18
[3]) Proc. 15, 27—29; JB. f. 1899, S. 2076. — [4]) Proc. 15, 29; v
S. 2076. — [5]) Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 262—266. Versiegeltes S
niert 28. Februar 1899, geöffnet 26. April 1899; Ref. Chem. Centr

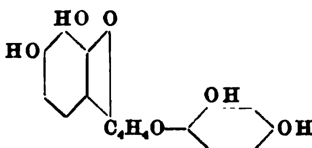
dem Brasilin nach Schall und Dralle [1]) erhaltenen *Oxydationsproduktes* $C_9H_6O_4$ bei Einw. von alkoh. NaOH sich spaltet in Ameisensäure und Methylfisetol. Sie geben ihm die Formel I. Brasilin gibt beim Schmelzen mit Alkali Protocatechusäure, hat daher die Formel II.

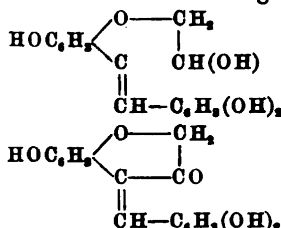




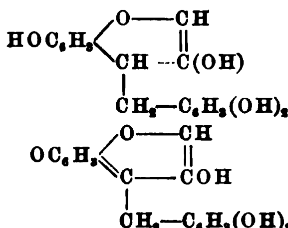
Schm.

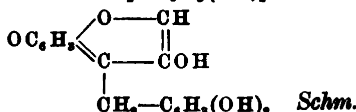
St. v. Kostanecki und W. Feuerstein. Über das Brasilin [2]). — Der *Diäthyläther* des Oxydationsprod. von Brasilin von Schall und und Dralle [3]) spaltet sich mit $NaOC_2H_5$ in Ameisensäure und *Diäthylfisetol*, Smp. 42 bis 44°. Für *Hämatoxylin* ist die nebenstehende die wahrscheinlichste Formel. — Als wahrscheinlichste Formeln für Brasilin und Brasileïn kommen folgende in Betracht:





oder





Schm.

Roberto Lepetit. Notiz über die Funktionen von Brasilin und Hämatoxylin als Entwickler des latenten Bildes [4]). — Vf. hat Versuche angestellt über die Absorption von O durch *Brasilin* und *Hämatoxylin* im Vergleich zu Pyrogallol, Hydrochinon und Brenzkatechin, aus denen hervorgeht, daß die Absorptionsgeschwindigkeit sehr rasch abnimmt vom Pyrogallol, Hydrochinon, Hämatoxylin, Brasilin zum Brenzkatechin. Demgemäß ist auch die Wirkung auf die belichtete Platte verschieden, indem das Bild bei Pyrogallol sehr rasch, bei Brenzkatechin auch nach 20 Min. nicht erscheint. Doch ist die Entw. selbst verschieden, beim Pyrogallol infolge allzu rascher Oxydation unvollständig, beim Hämatoxylin normal, verglichen mit Hydrochinon, beim Brasilin weniger vollständig. *Schm.*

M. Tswett. Das Chloroglobin [5]). — Vf. hat aus verschiedenen Pflanzen eine grüne Verb. isoliert, die in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften den Eiweißverbb. nahesteht. Er nennt sie *Chloroglobin.* Zur Untersuchung wurden zwei Methoden benutzt: I. Die *mikrochemische,* beruhend auf der Fähigkeit einer mit etwas NH_3 versetzten Resorcin-*lsg.*, das Chloroglobin, das verflüssigt wird und zu einer großen Kugel zusammenfließt, zu trennen von den Chloroplasten und dem Farbstoff der Zelle, die gelöst werden. Ähnlich wie Resorcin wirkt eine konz.

---

[1]) Ber. 21, 3004; JB. f. 1888, S. 2303. — [2]) Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 8, 385—386; Ref. Chem. Centr. 71, I, 605. — [3]) Ber. 21, 3004; JB. f. 1888, S. 2303. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 23, 627—631. — [5]) Bot. Centr. 81, 81—87; Ref. Chem. Centr. 71, I, 480.

Lsg. von Chloralhydrat. — II. Die *makrochemische* Me der Löslichkeit des Chloroglobins in A., aus dem es wird. Chloroglobin ist unl. in W., l. in starkem A., Bz trale Resorcinlsg. wird es nach einiger Zeit zers. u Carotin und kleinen grünen Körnchen. — Aus allen schließt Vf., daß im lebenden Protoplasma das Chl Carotin Teilmolekel des Chloroglobins sind, in welche mente einer näher zu bestimmenden, farblosen Substa die er *Hypochlorin* zu nennen vorschlägt.

Radais. Über die Reinkulturen einer grünen A Chlorophyll im Dunkeln [1]). — Vf. hat die Entw. von *Beyerinck* im Licht und im Dunkeln untersucht, in versuche anstellte bei Temperaturen innerhalb 12 und 3 und gefunden, daß auch im Dunkeln *Chlorophyll*, wenn gebildet wird, wie durch die Farbe und das Absorpt wiesen wird. Letzteres ist in beiden Fällen dasselbe. *garis* liegt die Chlorophyllbildung innerhalb der we grenzen der Vermehrung der Zellen.

L. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls auf die Arbeiten von Bode und Kohl [3]), die voller Wi Er hält die Ansicht über die Existenz des *Phylloxan* Abbauprodd. aufrecht. — Das *Chlorophyll* ist nach *Lecithin.*

L. Marchlewski. Schlußbemerkungen zu den A und Kohl über Chlorophyll [5]). — Die Abhandlung scharfe Polemik gegen Bode [6]) und Kohl [7]). Nach verursacht der grüne Farbstoff in Chlorophylllsg. *s* hinter der F-Linie ein Spektrum. Nach Hesse ist reines Phylloxanthin.

L. Marchlewski und C. A. Schunck. Zur Ken phylls [8]). — Die Publikation zerfällt in vier Teile. 1. *Chlorophylls.* Es wird nachgewiesen, daß das von Hartl von ihm isolierte *„blaue“ Chlorophyll* kein unveränd mehr ist, daher auch nicht als „Chlorophyll“ bezeic Der Hartleysche Farbstoff zeigt ein anderes Spektrum gegen chemische Reagenzien ganz anders als Chlorophy *die Existenz eines zweiten grünen Farbstoffs in grünen* Lsgg. dieses vom gewöhnlichen Chlorophyll abweichend Absorption im Rot verursacht, erhält man einerseits dur alkoh. Blätterauszuges mit Ba $(OH)_2$ in dem Filtrat des hie grünen Niederschlages, andererseits durch mehrfaches A alkoh. Feinblätterextrakts mit CS_2, wobei die zweite für den Farbstoff charakteristische Absorptionsban

[1]) Compt. rend. **130**, 793—796. Arbeit aus dem bo der Schule für Pharmazie. — [2]) Bot. Centr. **20**, 340—348; **71**, I, 45. — [3]) Bot. Centr. **20**, 223 ff.; JB. f. 1899, S. 2 2761; JB. f. 1897, S. 2376. — [5]) J. pr. Chem. [2] **61**, 47— **60**, 385—396; Bot. Centr. **19**, 227; JB. f. 1899, S. 2071. 1899, Nr. **33/34**, 233. — [8]) J. pr. Chem. [2] **62**, 247—265 J. **59**, 106; JB. f. 1891, S. 353.

letzteres Verfahren ist gleichzeitig bewiesen, daß der Farbstoff im rohen Extrakt schon vorhanden ist, auf dessen Spektrum er wegen seiner geringen Menge keinen Einfluß ausübt. 3. *Versuch zur Reindarstellung des Chlorophylls*, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Farbstoffe in A. und CS_2, indem Chlorophyll leichter in CS_2, der neue grüne Farbstoff und die Xanthophyllfarbstoffe leichter in A. l. sind. Inwieweit das so erhaltene Chlorophyll von farblosen Beimengungen verunreinigt ist, soll noch geprüft werden. 4. *Über die Einwirkung von Brom auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin.* Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der beiden genannten Substanzen lassen auf eine nahe Verwandtschaft beider schließen. Die Einw. von wäss. Bromlsg. auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin in A. ruft Umwandlungen hervor, die spektroskopisch gut zu verfolgen sind. Durch eine Zeichnung der Spektra der entstandenen Prodd., verglichen mit dem des Phylloporphyrins, wird die Ähnlichkeit der ersteren, aber auch ihre Verschiedenheit veranschaulicht. Anwendung salzsaurer alkoh. Lsgg. von Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin liefern im großen und ganzen dieselben Spektra bei anscheinend energischerer Br-Wirkung. Die Prodd. der Einw. von rauchender HNO_3 auf die Körper können nicht identisch sein mit denen der Br-Einw., da die Spektra keine Ähnlichkeit besitzen. *Schm.*

Leon Marchlewski und C. A. Schunck. Mitteilungen über das Chlorophyll [1]). — Über diese Arbeit ist unter dem Titel „Zur Kenntnis des Chlorophylls“ [2]) bereits referiert worden. *Schm.*

L. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls: Über Phyllorubin [3]). — Verf. ist es gelungen, bei den Untersuchungen über die Einw. von Alkali auf Phyllocyanin ein neues Derivat zu erhalten, dem er den Namen *Phyllorubin* gibt. Verf. nimmt nach den bisherigen Untersuchungen als sicher an, daß die Umwandlung von Phyllocyanin unter der Einw. von Alkalien bei höherer Temperatur in Phylloporphyrin allmählich, „durch gewisse Stadien hindurch“, vor sich geht, wobei sich zunächst, abgesehen vom Phyllotannin, *Phyllorubin* bildet, dessen Spektrum ganz verschieden ist von dem des Phyllocyanins und des Phylloporphyrins. Zum Schluß ist eine vergleichende Skizze des Phyllocyaninspektrums in Ä., des Phyllorubins in Ä. und des letzteren in konz. HCl beigegeben. *Schm.*

M. Tswett. Über das blaue Chlorophyllin [4]). — Die aus dem Rohextrakt der zu untersuchenden Pflanzenteile erhaltene grüne Lsg. des Farbstoffs in P. Ä. wird durch A. ausgezogen und weiter mit A. von 90° behandelt. Man erhält unter gewissen Bedingungen eine rein blaue Lsg., die ein Spektrum von sechs Bändern erzeugt, deren viertes diesseits der Linie *E* liegt und deren fünftes bei der Linie *F* beginnt. In der Kälte langsam eingedunstet, kristallisiert der *Farbstoff* in mikrokristallinen tiefschwarzen Aggregaten mit bläulichem Flächenschimmer. Nicht identisch mit Fremys Phyllocyanin. *Schm.*

Adrian und A. Trillat. Über den Farbstoff des Fingerhuts [5]). — Vf. haben aus *Digitalis lutea*, aus den Mutterlaugen des Digitalins einen

---

[1]) Chem. Soc. J. **77**, 1080—1094. — [2]) J. pr. Chem. [2] **62**, 247—265; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) J. pr. Chem. [2] **61**, 289—292. — [4]) Compt. rend. **131**, 842—844. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 91—93.

gelben Farbstoff dargestellt. Die durch Analyse und Mo
mung erhaltene Formel, sowie die Eigenschaften des dur
sieren gereinigten Prod. sind durchaus verschieden von d
von Fleischer[1]). Formel: $C_{16}H_{12}O_4$, Smp. 217 bis 218⁰
artige, verfilzte Nadeln, unl. in W., verd. Mineralsäuren
A., Chlf., Amylalkohol, l. in Alkalien mit roter Farbe;
durch große Beständigkeit gegen verschiedene chemisch
Gleichzeitig wurde aus den Rückständen des Fingerhuts
ein weißer, kristallinischer Körper erhalten, der keine
Wirkung zeigt.

A. G. Perkin und E. J. Wilkinson. Der Farbst
von Delphinium consolida[2]). — Der in dieser Pflanze früh
Farbstoff, $C_{15}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln, gibt beim Schmelz
Phloroglucin und p-Hydroxybenzoësäure. — *Tetraacetylv*
Smp. 114 bis 116⁰, aus A., wird bei höherer Temperat
und schm. bei 181 bis 183⁰; *Sulfat*, $C_{15}H_{12}O_{10}S$, oran
Jodid, $C_{15}H_{11}O_6J$; *Monokaliumsalz*, $C_{15}H_9O_6K$. — Der
ähnliche Eigenschaften wie das Campherol, das aus seine
Campherid (in Alpinia officinarum) erhalten werden kan

A. B. Griffiths. Über den Farbstoff von Echinu
— Vf. hat die chemische Zus. des violetten Farbstoffs
stimmt. Zus. $C_{16}H_{12}ON_2$, amorph, seine Lsgg. geben ke
stischen Absorptionsbänder. Er ist l. in A., Ä., Benzin (?
säure und in einer Lsg. von Weinsäure. Er ist sehr flüc
mit starken Mineralsäuren gekocht, in Leucin und
$C_{16}H_{12}ON_2 + 11\,H_2O = 2\,C_6H_{13}O_2N + 4\,CH_2O_2$.

St. v. Kostanecki, A. Różycki und J. Tambor. -
Luteolins[5]). — Vff. bezwecken durch die Synthese des Far
stitution desselben festzustellen. Sie gelangen durch Einw
säureäthylesters auf Phloroacetophenontrimethyläther zu
methoxy-3',4'-methylendioxybenzoylacetophenon, $(CH_3O)_3$.
$COC_6H_4(O_2)CH_2$, welches β-Diketon beim Kochen m
1,3-Dimethoxy-3',4'-methylendioxyflavon, $C_{15}H_6O_2(O$
übergeht. Dieser Körper läßt sich bei weiterem Kochen
glatt in das 1,3,3',4'-Tetraoxyflavon = Luteolin spalten.
die Synthese des Luteolins bei Anwendung eines β-Diket
Methylengruppe enthält. Durch Einw. von Veratrumsäur
Phloroacetophenontrimethyläther entsteht das *2,4,6,3',4*
benzoylacetophenon, das beim Kochen mit HJ *Luteolin*
wird durch Überführen in *Tetraacetylluteolin* und Vers
gereinigt. *2,4,6-Trimethoxy-3',4'-methylendioxyben*
$C_{19}H_{18}O_7$, Smp. 115⁰. — *1,3-Dimethoxy-3',4'-meth*
$C_{18}H_{14}O_6$, Smp. 232⁰; *2,4,6,3',4'-Pentamethoxyben*
$C_{20}H_{22}O_7$, Smp. 327⁰; *Tetraacetylluteolin*, $C_{23}H_{18}O_{10}$, Smp
[*Luteolin*, $C_{15}H_{10}O_6$, Smp. 328 bis 329,5⁰].

---

[1]) J. Pharm. Chim. 1899, S. 171; JB. f. 1899, S. 2092. —
82, 265. — [3]) Chem. Soc. J. **73**, 275; JB. f. 1898, S. 2363. —
131, 421—422. — [5]) Ber. **33**, 3410—3417.

Arthur George Perkin und Louis Hubert Horsfall. Luteolin. III[1]). — Bei der Darst. von *Luteolin* aus dem Wau haben Vff. geringe Mengen von *Apigenin* erhalten, Smp. 242 bis 244°, das bei der Behandlung mit KOH bei 210° Phloroglucin (Smp. 210°), *p-Hydroxybenzoësäure* (Smp. 209 bis 210°), ferner eine Substanz, wahrscheinlich *p-Hydroxyacetophenon*, und Spuren von Protocatechusäure liefert, letztere von einer geringen Beimengung von Luteolin herrührend. — Identifiziert als Apigenindimethyläther, Smp. 166 bis 167°. — Luteolin gibt bei der Methylierung zwei Äther. Der erste[2]), unl. in Alkali, scheint *Methylluteolintrimethyläther*, $C_{19}H_{18}O_6$, Smp. 191 bis 192°, zu sein; liefert bei der Zers. mit Alkali Veratrinsäure und ein kristallinisches Phloroglucinderivat, das mit Diazobenzol eine *Verb.*, $C_8H_8O_7.(C_6H_5N_2)_2$, wahrscheinlich *Disazobenzolmethylphloroglucinmonomethyläther*, liefert, Smp. 198 bis 201°; orangerote Nadeln, unl. in kaltem wäss. Alkali. *Acetylmethylluteolintrimethyläther*, $C_{21}H_{20}O_7$, Smp. 175 bis 176°. *Acetylmethylluteolin*, farblose Nadeln, Smp. 239 bis 240° bei raschem Erhitzen. — Das zweite löslichere Rk.-Prod.[3]) ist der normale *Luteolintrimethyläther*, $C_{18}H_{16}O_6$, Smp. 161 bis 163°, glänzende, citronengelbe Nadeln, wl. in A., liefert, mit alkoh. Pottasche zers., Veratrinsäure und Phloroglucinmonomethyläther, identifiziert als Disazobenzolphloroglucinmonomethyläther, Smp. 251 bis 252°, orangerote Nadeln. Das aus diesem Trimethyläther dargestellte Luteolin, Smp. 323 bis 326°, scheint in zwei Formen zu kristallisieren, ist ein Gemisch von Blättchen und Nadeln, während das aus dem Wau einheitlich in Nadeln erscheint, Smp. 327 bis 329°. — Luteolin aus *Genista tinctoria* verhält sich bei der Methylierung ähnlich. — *Luteolindimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_6$, Smp. 224 bis 225°, fast farblose, glänzende Nadeln, l. in wäss. Alkalien, liefert bei der Zers. mit Pottasche *Isovanillinsäure*, Smp. 250°, farblose Nadeln. — Luteolin gibt beim Kochen mit KOH Acetylcatechol, Smp. 114 bis 116°, und Phloroglucin, wodurch seine Konstitution als Tetrahydroxyflavon bestätigt wird. — *Salze des Luteolins: K-Salz*, $C_{15}H_9O_6K$, feine gelbe Nadeln; *Na-Salz*, $C_{15}H_9O_6Na$. *Schm.*

Arthur George Perkin und Louis Hubert Horsfall. Genisteïn. II[4]). — Die früher[5]) schon für das Genisteïn aus Genista tinctoria angenommene Formel eines *Trihydroxyphenylketocumarans* wird bestätigt durch die Spaltung der Methylierungsprodd. des Genisteïns. Bei der Methylierung des Genisteïns entstehen zwei Dimethyläther: 1. *Genisteïndimethyläther*, Smp. 137 bis 139°, dessen *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{16}O_6$, bei 202 bis 204° schm.; 2. *Methylgenisteïndimethyläther* (?), Smp. 200 bis 202°, *Monoacetylderivat*, $C_{19}H_{18}O_6$, Smp. 212 bis 214°. *Genisteïndimethyläther* gibt mit alkoh. KOH Phloroglucinmonomethyläther und p-Methoxyphenylessigsäure. *Methylgenisteïndimethyläther* gibt auf dieselbe Weise p-Methoxyphenylessigsäure und wahrscheinlich *Methylphloroglucinmonomethyläther*, dessen Diazobenzolverb. orangefarbige Nadeln vom Smp. 198 bis 200° bildet; er ist identisch mit dem aus Methylluteolintrimethylester gebildeten Phloroglucinderivat. Bei der Äthylierung von Genisteïn wurde neben einer sehr geringen Menge einer kristallinischen Verb. vom Smp.

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1314—1324. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 206, 799; JB. f. 1896, S. 1636. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 191. — [4]) Daselbst 77, 1310—1314. — [5]) Daselbst 75, 830; vgl. JB. f. 1899, S. 2074.

127 bis 129° *Genisteïndiäthyläther*, $C_{18}H_{18}O_5$, farblose N
bis 134°, erhalten. *Monoacetylderivat*, Smp. 168 bis 170°,
Genisteïndiäthyläther gibt mit alkoh. KOH p-Äthoxy
und wahrscheinlich Phloroglucinmonoäthyläther.

Karl G. Zwick. Über den Farbstoff des Orléan
nach einer Besprechung der Literatur über die Untersuch
stoffs die Ergebnisse seiner Forschungen über das *Bix*
Anlehnung an die Darstellungsweise von Etti[2]) nach
Verfahren bereitete. Der trockene, fein gepulverte Far
wird mit Chlf. angefeuchtet und extrahiert, dann der Chlo
mit Ligroin ausgezogen, wodurch die Verunreinigungen
Die auf diese Weise erhaltenen bronzeglänzenden, viole
zeigen nach der Reinigung den Smp. 187,5° [189° (?)], F
— Nach der Zeisselschen Methode wurde eine Alko
gewiesen, die nach Beckmann mit Phenylisocyanat als
identifiziert wurde. — Hydroxylgruppen ließen sich nic
Dest. mit Zn-Staub lieferte ölige Prodd. und brennbare G
lich ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Oxydation mit K
Oxalsäure, mit saurem Kaliumchromat zu harzigen P
überhitztem Wasserdampf lieferte *Palmitinsäure*. Ein
(das sog. *Orellin*) ist im Orlean nicht vorhanden. Das Bi
und Dialkalisalze. Kalkstaubdest. ergab ein Gemeng
niedrig sd. Verbb., darunter solche mit Acetylenbindu
der Konstitution glaubt Vf., daß im Mol. des Bixins e
als Formylketon oder Oxymethylenketon vorhanden sei.
vorderhand keine Konstitutionsformel aufstellen. Aus
charakter läßt sich auf das Vorhandensein einer arom
schließen. — Das *Bixin* ist eine harzartige Verb.

A. B. Griffiths und F. W. Warren. Die Zusan
Orangefarbstoffs von Uraster rubens[3]). — Vff. haben die
farbigen Farbstoffs, des *Urasterins*, aus der Schale von
bestimmt, dessen Formel sie zu $C_{16}H_{18}N_4O_2$ angeben.
(aus CS_2) und zeigt kein charakteristisches Absorptions

J. Formánek. Der Farbstoff der roten Rübe und s
spektrum[4]). — Die durch Auslaugen der roten Rübe m
erhaltene Farbstofflsg. enthält, wie vom Vf. gefunden w
stoffe, und das von Vogel in seinem Werke „Praktische
irdischer Stoffe"[5]) nach Lepels Angabe beschriebene Abs
dieser Lsg. ist das zusammengesetze Spektrum dieser F
Formánek gelungen, unter gewissen Umständen eine
die nur einen Farbstoff enthält. Durch Auslaugen de
Rübe mit kaltem W. oder A. entsteht die Lsg. des ursp
Farbstoffs, die beim Erwärmen in die des zweiten gelben
geht, wie sowohl Farbe der Lsg. als auch ihr Absorptions
Diese Mitteilung soll als neuer Beleg dienen für die
über einfache und zusammengesetzte Farbstoffe, nach we

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 58—80. — [2]) Ber. 11, 864; JB.
[3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 874—875. — [4]) J. pr. Chem. [2]
[5]) Daselbst, S. 441.

einheitliche Farbstoffe je nach ihren Gruppen, in welche sie gehören, regelmäßig bestimmte Formen und Anordnung ihrer Absorptionsstreifen aufweisen und Abweichungen von diesen Formen einen kombinierten Farbstoff andeuten. *Schm.*

A. Hilger. Über den Farbstoff des Safrans [1]). — Der Farbstoff des *Safrans* ist ein *Phytostearinsäureester* der *Palmitin*- und *Stearinsäure*. Er enthält noch einen *Kohlenwasserstoff*, C_nH_{2n+2}, vom Smp. 71°, ist wahrscheinlich in der lebenden Narbe mit Glucose und einem *äth. Öl* glucosidartig verbunden. Letzteres besteht aus Terpen und einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$. *Schm.*

Arthur George Perkin. Die gelben Farbstoffe verschiedener Tanninarten. III [2]). — Die Arbeit wurde unternommen, um Beziehungen zwischen den in *Arctostaphylos Uva ursi*, *Haematoxylon Campechianum*, *Rhus Metopium*, *Myrica Gale*, *Coriara Myrtifolia* und *Robinia Pseudacacia* vorkommenden Farbstoffen und Gerbstoffen aufzufinden; eine Regel ließ sich nicht aufstellen. Bemerkenswert ist das alleinige Vorkommen von *Myricetin* in solchen Pflanzen, die *Gallusgerbsäure* enthalten. *Arctostaphylos Uva ursi* enthält neben Gallussäure *Ellagsäure* und Quercetin, daneben Myricetin (?). Die Blätter von *Haematoxylon Campechianum* enthalten Quercetin, Spuren von Myricetin und Gallusgerbsäure. *Rhus Metopium*-Blätter enthalten Myricetin und Quercetin. *Coriaria Myrtifolia.* Der rohe gelbe Farbstoff der Blätter enthält Ellagsäure, Quercetin und Gallusgerbsäure. *Myrica Gale* enthält Myricetin. In den Blättern von *Robinia Pseudacacia* findet sich ein neuer Farbstoff: *Acacetin*, $C_{16}H_{12}O_5$, fast farblose Nadeln, l. in Alkali; enthält eine Methoxylgruppe und gibt, mit Alkali geschmolzen, Phloroglucin, p-Hydroxybenzoësäure und etwas Protocatechusäure. Acacetin ist wahrscheinlich Apigeninmonomethyläther. *Schm.*

J. L. W. Thudichum. Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie [3]). — 1. *Das Verhalten des Bilirubins zu Jod.* A. Jolles Behauptung [4]) über Identität des aus Galle oder vermeintlichem *Bilirubin* erhaltenen grünen Prod. mit *Biliverdin* ist falsch. 2. *Neues Prod. der Konjekturalchemie* ist das *Bilixanthin* von Jolles, das mit dem *Uroxanthin* identisch sein soll. 3. *Eigenschaften und Oxydation des Bilirubins.* Bilirubin ist kein primärer Gallenfarbstoff. Das angeblich kristallisierte Bilirubin von W. Küster war nicht rein. Das von Küster verwandte Dimethylanilin ist ein für die Reindarst. des Bilirubins ganz ungeeignetes Lösungsmittel. Die Oxydation von Bilirubin mit PbO_2 in alkalischer Lsg. zu Biliverdin konnte, wie aus früheren Untersuchungen des Vfs. hervorgeht, nicht gelingen. 4. *Irrtümliche Berichte über biologisch-chemische Gegenstände in periodischen Zeitschriften der Chemie und Medizin.* Vf. wendet sich gegen die Art der Berichterstattung in verschiedenen englischen und deutschen Zeitschriften. *P. R.*

Fr. Pröscher. Über Acetophenonazobilirubin [5]). — Zur Darst. des *Azobilirubins* wird das *Bilirubin* in Chlf. gelöst, die Lsg. mit A. verd. und stark mit HCl angesäuert, dann die Diazoacetophenonlsg. allmählich

[1]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 669; Ref. Chem. Centr. 71, II, 576. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 423—432. — [3]) J. pr. Chem. [2] 61, 568—575. — [4]) Daselbst [2] 59, 308; vgl. JB. f. 1899, S. 2073. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 411—415.

zugegeben. Nach Beendigung der Rk. gibt man die Lsg. HCl angesäuertes W., wobei sich Chlf. ausscheidet, das Azokörper mit blauer Farbe aufnimmt. Nach Auswaschen mit dest. W. wird das überschüssige Chlf. abdestilliert und sation überlassen. *Acetophenonazobilirubin*, mikroskopisch kl aus prismenförmigen Nädelchen bestehend, im auffallende fuchsinartigem Glanz, im durchfallenden schwarz. Zus. (Monoazoverb. des Bilirubins), ll. in Chlf., A., Amylalkoh anilin, Dichlorhydrin, konz. HCl, H_2SO_4, Essigsäure, verd sehr schwer l. in Ä., CS_2, W., unl. in konz. KOH. Die neut rot, alkalische grün, ammoniakalische violettrot, salzsaure saure Lsg. blau. In konz. NH_3 in blauer Farbe l., die bei in Rotviolett übergeht, in Essigsäure rote Lsg., die bei Zu in Blau umschlägt.

Spektroskopisches Verhalten:

in Äthylalkohol				in Amylalko		
Absorption	HCl	NH_3	KOH in Äthylalkohol	Absorption	HCl	N
verwaschener Streif 524,9	wenig Säure: blauviolett 561,4—525,8; mehr Säure: blau 594,8—564,7 (verwaschen) konz. Lsg. 642,1 (kaum sichtbar)	ändert sich nicht	bläulichgrün, verwaschener Streif 643,1	verwaschener Streif 528,5	blau 600,2—566,5 (verwaschen) konz. Lsg. 649,0	än s ni

Die Lsgg. des Azobilirubins sind äußerst stabil und verände bei tagelangem Stehen fast gar nicht. Das Azobilirubin sich vom Bilirubin durch seine ungemein hohe Beständigk

W. H. Perkin jun. und J. Yates. Über Hämatoxylin *methylhämatoxylin*, $OH.C_{16}H_9O(OCH_3)_4$, liefert bei der KMnO$_4$ unter verschiedenen Bedingungen: 1. *Metahemipinin* terisiert als *Äthylimid* vom Smp. 230°. 2. Eine zweibasische *Sä* Smp. 180°, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. *Ag-Salz*, $C_{20}H$ Säure gibt bei der Reduktion mit Na-Amalgam $C_{20}H_{20}O$ 3. Eine zweibasische *Säure*, $C_{11}H_{12}O_7$, Smp. 214°, gibt beim Pottasche eine Substanz, die mit $FeCl_3$ Pyrogallolrk. zeigt Methoxylgruppen und gibt mit konz. HCl bei 200° Pyro mit Essigsäureanhydrid ein *Anhydrid*, $C_{11}H_{10}O_6$, Smp. 15

I. CH_3O, CH_3O, $\cdot O\cdot CH_2CO_2H$, $\cdot CO_2H$

II. HO, HO, O, CH_2, CH, OH—, CH(OH)

[1]) Chem. News 81, 238.

z, $C_{11}H_{10}O_7Ag_2$. Die Säure hat daher vorstehende Konstitution (I). ildung wie die der Metahemipinsäure aus Hämatoxylin machen zteres Konstitution II wahrscheinlich. *Schm.*

adische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neue- beim Entbasten von Rohseide in Baumwoll-Seidegeweben. [D. R.-P. 0633][1]). — Der in heißem W. genetzte Halbseidenstoff läuft 0 Min. durch ein aus Natronlauge von 40° Bé (7 Tle.), Trauben- (3 Tle.) und W. (2 Tle.) hergestelltes Bad. Hierdurch wird die Seide chädigung entbastet und ohne Einschrumpfen mercerisiert. *Oett.*

. W. Scheulen in Unterbarmen. Verfahren zur Veredelung von asern. [D. R.-P. Nr. 109 607][2]). — Die von der Schlichte und dem öl befreiten Garne oder Gewebe aus Baumwolle, Wolle oder Tussah- werden unter gleichzeitiger Spannung mit mehr oder weniger konz. behandelt und hierauf gewaschen. Die so behandelte Faser ist ufnahmefähiger für Farbstoffe und Beizen als mercerisierte Faser esitzt einen hohen seideartigen Glanz und Griff. *Oett.*

osef Rudolf in Gera, Reuß. Verfahren zur Tränkung von Faser- mit leicht schmelzbaren Stoffen wie Paraffin u. dgl. [D. R.-P. 2943][3]). — Die *Faserwaren* werden mit einer aus in W. unl., schmelzbaren Stoffen (Paraffin, Stearin, Palmitin, sowie deren verbb., wie Aluminiumstearat, Erdwachs oder Ozokerit, Pflanzen- ienenwachs) mittels einer Emulgiercentrifuge hergestellten Emul- eiß geklotzt oder getränkt und getrocknet, wobei nach Verdunsten . die festen Stoffe schm. und in die Faser eindringen. *Oett.*

nternationales Patentbureau Carl Fr. Reichelt in Berlin. ren zum Auftragen von Appreturmitteln auf Textilstoffe, Filze apier zum Zwecke des Wasserdichtmachens, des Schutzes gegen , Motten usw. [D. R.-P. Nr. 110 140][4]). — Man schm. Stearin, in, Harze, Fette, sowie deren Metallverbb., feste Kohlenwasser- Wachse usw. einzeln oder in Mischungen und druckt sie auf die enden Materialien auf. *Oett.*

eopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zum Ab- der Farbe von Textilstoffen, welche mit künstlichen oder natür- organischen Farbstoffen gefärbt sind. [D. R.-P. Nr. 113 938][5]). — färbten Stoffe werden mit hydroschwefliger Säure oder ihren Salzen, ers saurem hydroschwefligsaurem Natrium behandelt. Dadurch sogar die echtesten Azo- und Polyazofarbstoffe, wie Sulfoncyanin, tschwarz, Naphtolschwarz, Naphtylaminschwarz, Brillantschwarz, men zerstört. Das Verfahren ist besonders wichtig zum Wieder- von dunkel gefärbten Kleidungsstücken in beliebigen hellen . *Oett.*

orace Koechlin. Bleichen durch Dämpfen[6]). — Die Stücke ach der Wäsche durch verd. HCl, Natriumhypochlorit, Natron- erden gedämpft, gehen nach dem Waschen nochmals durch Hypo- dann durch dünne HCl, werden gewaschen und getrocknet. *Schm.*

Patentbl. **21**, 758. — [2]) Daselbst, S. 522. — [3]) Daselbst, S. 1263. — bst, S. 662. — [5]) Daselbst, S. 1347. — [6]) Bull. soc. ind. Mulhouse **70**, . Chem. Centr. **71**, I, 151, 152.

Horace Koechlin. Bleichverfahren mittels schwefli
— Das Baumwollstück wird durch eine Lsg. von Kal
bisulfit gezogen, bei 1 bis 2 atm. gedämpft, gewasch
wieder gewaschen und getrocknet.

Horace Koechlin. Das Bleichen der pflanzlichen
von Wasserstoffsuperoxyd[2]). — Zur Anwendung gela
Seife, calcinierte Magnesia, Wasserstoffsuperoxyd. — D
schöner als bei Anwendung von Hypochlorit, und das Ge
angegriffen.

Kochen und Beeck in Crefeld. Verfahren zur H
Beizpulvers. [D. R.-P. Nr. 106723][3]). — Eine in gew
durch Aufquellen und Kochen von Leim erhaltene Le
calcinierter Soda versetzt, bis eine fast trockene Masse e
wird nach völligem Erkalten gepulvert und mit Seife
mischt. — Nach einem weiteren Patent derselben unter
[D. R.-P. Nr. 110785][4]) verwendet man statt calciniert
sierten Alaun.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsh
fahren zum Beizen von Baumwolle oder anderen Pflanz
Chrombisulfits. [D. R.-P. Nr. 112611][5]). — Behandelt ma
bisulfit getränkte Faser ohne zu trocknen oder zu däm
schen Mitteln (Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3 oder Natrium
zielt man eine schnellere und gleichmäßigere Beizung, wäh
auch die Faser mehr geschont wird.

Heinrich von Niederhäusern in Rappoltsweiler
zum Fixieren von Tonerde oder Chromoxyd, namentlich f
rotfärberei. [D. R.-P. Nr. 110680][6]). — Die mit alkali
Al_2O_3 oder Cr_2O_3 geklotzten Gewebe werden in einem Be
von CO_2 ausgesetzt, wodurch die Tonerde und das Ch
geschlagen werden. Dem Tonerdenatron wird Natrium
Türkischrotöl zugesetzt. — Nach einem weiteren Patent
fahren zum Fixieren von Tonerde und Türkischrotöl, na
Türkischrotfärberei" [D. R.-P. Nr. 112141], behandelt m
Mischung von Natriumaluminat und Türkischrotöl get
mit gasförmigem CO_2, trocknet, wäscht und färbt aus, w
feinen Verteilung der Tonerde ein vollkommen gleichm
rot erzielt wird.

Otto Paul Amend in New York. Neuerung im
Gespinstfasern. [D. R.-P. Nr. 108847][7]). — Wolle und S
Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur gebeizt und hi
säure ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur red. Es w
Faser sehr geschont.

Louis Hirsch in Gera, Reuß. Bedrucktes Wolleng
oder Vigoureauxeffekt. [D. R.-P. Nr. 111372][8]). — Da
farbige Gewebe wird mit zwei oder mehr Scharen re

[1]) Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 270; Ref. Chem. Cen
[2]) Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 270; Ref. Chem. Centr. 71, I, 15
21, 61. — [4]) Daselbst, S. 796. — [5]) Daselbst, S. 1278. — [6]) Da
[7]) Daselbst, S. 431. — [8]) Daselbst, S. 893.

ar, sich kreuzender Linien bedruckt, welche bei der Nachbehand-
cht verwischt werden. *Oett.*

lliam E. Kay. Notizen über den Gebrauch von Formaldehyd licodruck[1]). — Vf. gibt eine geschichtliche Übersicht über die ung von Formaldehyd beim Drucken von Calico. Durch die ieses Reagens werden Gelatine, Leim, Kaseïn und ähnliche Albu- koaguliert oder unl. gemacht. *Schm.*

ovanni Tagliani in Mailand. Verfahren zur einseitigen Ver- g von Ausfärbungen auf Geweben durch Ätzalkalilaugen und D. R.-P. Nr. 107916][2]). — Zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit ebefaser für Farbstoffe auf der einen dunkler zu färbenden Seite sselbe mit Ätzalkalilauge unter Zusatz von entweder für sich Ggw. von Glycerin in Ätzalkalien l. Oxyden (z. B. des Al, Mn, Cu, Sn, Zn oder Ur) bedruckt. Die beim Färben aus yden sich bildenden Farblacke dienen zur Nuancierung oder als räger. *Oett.*

opold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur ung von zweifarbigen Creponeffekten auf wollener Stückware. P. Nr. 108714][3]). — In losem Zustande, in Strang-, Bobinen- nmzugform stark chlorierte Wolle wird mit normal gewaschener, lorierter Wolle verwebt und das Gewebe mit sauren Farbstoffen aminfarben gefärbt, wobei sich nur die chlorierte Wolle sehr anfärbt. Zur Hervorbringung welliger, creponartiger Effekte s Gewebe mit Säure oder Alkalien behandelt oder auch gleich- ewalkt oder gerauht. *Oett.*

arles O'Brien und James Shearer in Dundee. Verfahren zur erung der Färbung von Jutefaser. [D. R.-P. Nr. 106517][4]). — e wird mit einer verd. Lsg. von Phosphorsäure besprengt, be- oder in dieselbe durch 1 bis 2 Min. eingetaucht. Sie nimmt da- ine hellere und reinere Färbung an, ohne daß dabei die Festig- Faser beeinträchtigt wird. *Oett.*

hn William Fries in Salem, North Carolina, V. St. A. Ver- zum gleichzeitigen Färben und Steifen von Textilmaterialien. . Nr. 109390][5]). — Man tränkt die Textilfasern mit einer dick- n, durch Vermischen einer in bekannter Weise hergestellten Lsg. rke in NaOH mit Essigsäure, basischen Farbstoffen (Naphtindon, ndon, Indoin, Bengalin, Indolblau, Granatrot, Bismarckbraun, din, Auramin und Smaragdgrün) und diese Farbstoffe nieder- den Salzen (essigsaurem Kalk, essigsaurem Eisen oder Chlor- hergestellten Farbappretur. Das Verfahren eignet sich beson- helle Mischtöne. *Oett.*

ix Meyer in Aachen. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger der Gewebe. [D. R.-P. Nr. 110632][6]). — Zur Farbenaufnahme zte oder durch Mercerisieren, Bromieren oder Chlorieren vor- lte und nicht oder andersartig vorgebeizte oder vorbehandelte nt. mit Baumwolle oder Seide vermischte) Wollfasern werden t versponnen oder aber vor oder nach dem Verspinnen vor-

---

hem. Soc. Ind. J. 19, 422—424. — [2]) Patentbl. 21, 269. — [3]) Daselbst, — [4]) Daselbst, S. 405. — [5]) Daselbst, S. 522. — [6]) Daselbst, S. 758.

gebeizte oder vorbehandelte Fäden mit nicht oder ande
oder vorbehandelten Fäden verzwirnt. Werden die so er
im Strange gefärbt oder die aus diesen Fäden hergestell
färbt, so nehmen die gebeizten Fasern eine andere Far
oder andersartig gebeizten Fasern an. Besonders wich
fahren für die Kammgarnspinnereien zur Herstellung vo
oder Melangegarn.

Benno Nordon in Berlin. Verfahren zur Verhütung
klebens beim Färben von mit Leim oder Gelatine appret
welche zur Herstellung künstlicher Blumen oder Blätter
Nr. 112681][1]). — Behandelt man die Gewebe vor dem
das Färbebad mit Tonerdesalzen, Chromalaun, Gerbstof
aldehyd, so wird der Leim unl., ohne seinen Wert als
zu verlieren.

S. Flatow in Königsberg i. Pr. Verfahren zum Fä
mit Blauholz. [D. R.-P. Nr. 107717][2]). — Die in der Bl
bei etwa 33° durch 24 Stdn. gelegenen Felle, beson
werden nach dem Spülen in kaltem W. durch 15 Stdn
aus $K_2Cr_2O_7$ eingelegt, hierauf gespült und in üblic
warmen Zurichteisen abgezogen und getrocknet. Die F
diese Weise schön schwarz gefärbt ohne, wie bisher, schv
oder zu stäuben.

La Société F. Vanoutryve u. Co. in Roubaix, N
Verfahren des Dämpfens nach dem Mercerisieren zur
Glanz auf Baumwolle. [D. R.-P. Nr. 109937][3]). — U
mit konz. Alkalilauge mercerisierte Garne oder Gewebe
Beibehaltung der Spannung und ohne vorhergegangen
10 bis 15 Min. bei 3 bis 4 atm. gedämpft. Hierdurch
hafter, auch dem Waschen widerstehender Glanz erzielt

Julius Wilde in Berlin. Verfahren zum Mercerisie
nung unter Anwendung von Türkischrotöl und verdün
[D. R.-P. Nr. 110184][4]). — Die mit Türkischrotöl oder ein
Verb. getränkte pflanzliche Faser wird mit der alkalisch
Spannung mercerisiert. Durch Abspülen oder Abspritzen
kaltem, mit Glycerin versetztem W. wird die schrumpfend
der Lauge behoben. Die hierdurch elastisch gewordene
den gewöhnlichen Mitteln leicht ausgereckt und auf ihr
Länge gebracht werden.

J. P. Bemberg, Baumwollindustrie-Gesellsc
bei Barmen-Rittershausen. Mercerisieren vegetabilische
spanntem Zustande bei einer Temperatur unter 0°. [D. R.-R
— Die mit verd. NaOH von 10 bis 12° Bé getränkte Fase
Spannvorrichtung Temperaturen unter 0° ausgesetzt, w
Mercerisation eintritt. Beim Erwärmen der Faser auf gew
ratur läßt die in der Kälte eingetretene Spannung wiede
die Faser bequem von der Spannvorrichtung entfernt wer

[1]) Patentbl. 21, 1262. — [2]) Daselbst, S. 214. — [3]) Da
[4]) Daselbst, S. 710. — [5]) Daselbst, S. 1262.

benfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-
m Mercerisieren animalischer Fasern. [D. R.-P. Nr. 113205][1]).
und Seide können mercerisiert werden, wenn man dieselben
n von hoher Konz. (über 36° Bé) oder mit Laugen bei gleich-
gw. von Glycerin 5 bis 10 Min. behandelt und hierauf sofort
äuertem und dann mit reinem W. nachwäscht. Die Festigkeit
steigt bedeutend, eventuell um 50 Proz. Bei längerer Ein-
auer nimmt die Festigkeit wieder ab. *Mercerisierte Wolle* färbt
iefer als nicht mercerisierte. *Oett.*

Fischer-Rosenfelder in Reutlingen. Neuerung beim
on mercerisierten Garnen und Geweben. [D. R.-P. Nr. 113929][2]).
annter Weise mercerisiertes Garn oder Gewebe wird nach dem
n und Trocknen lose auf Stöcken hängend bei 1 bis $1^1/_2$ atm.
Stunden gedämpft. Es wird ein dauernder höherer Glanz als
pfen unter Spannung erreicht. *Oett.*

nann Gaßner in Bludenz, Vorarlberg. Verfahren zur Er-
rhöhten Glanzes auf mercerisierten Textilstoffen. [D. R.-P.
9][3]). — Die unter Spannung mercerisierten Textilfasern werden
Auswaschen in ungespanntem Zustande nochmals naß gespannt
sem gespannten Zustande getrocknet, was zur weiteren Er-
s Glanzes wiederholt werden kann. Die Waren können auch
tem Zustande vorher gekocht oder gebleicht, gefärbt oder be-
rden. *Oett.*

été anonyme de blanchiment, teinture, impression et
St. Julien près Troyes, Aube. Verfahren zum Mercerisieren
en ohne Spannen mittels eines die Mercerisierlauge über-
Drucktuches. [D. R.-P. Nr. 114192][4]). — Das betreffende
d das mit der Mercerisierlauge getränkte, gegen diese un-
e Drucktuch werden miteinander zwischen Walzen hindurch
Oett.

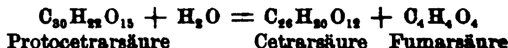
---

stoffe. Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe.

sse. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakte-
Bestandteile. Vierte Mitteilung[5]). — Die Mitteilung zerfällt
nitte: 1. Die *Usninsäuren.* Vf. ergänzt und berichtigt zunächst
en Widmans[6]) über das Vorkommen der aktiven und in-
ninsäuren, sowie über deren Drehungsvermögen, beschreibt
neue Methode der Darst. der i-Säure aus den beiden aktiven
rch Schmelzen derselben und gibt die Smpp. der Säuren an,
ht ganz mit den Angaben Widmans decken. Die von Widman
Methode zur Trennung der Usninsäuren von anderen Flechten-
tels Natriumacetatlsg. hat Vf. nicht benutzt und glaubt auch
dieselbe jemals mit Vorteil verwendet werden könne. Zur Ge-
nd Reinigung hat Hesse die *K-Salze* und zum Vergleich da-

ntbl. 21, 1311. — [2]) Daselbst, S. 1347. — [3]) Daselbst. — [4]) Da-
20. — [5]) J. pr. Chem. [2] 62, 321—363. — [6]) Ann. Chem. 310,
1899, S. 2084.

mit die *Na-Salze* dargestellt, deren schon früher gegebene Beschreibung durch Kristallwasserbestimmungen ergänzt wird. Sodann wird über das Molekulargewicht des Prod. der Einw. von Essigsäureanhydrid und über die Konstitutionsformel der Usninsäure berichtet und werden einige Angaben über das Vorkommen der Usninsäuren in der Natur gemacht. 2. *Flechten, welche als charakteristischen Bestandteil Vulpinsäure oder damit verwandte Körper enthalten.* Aus einer Reihe von Versuchen an Flechten — *Candelaria concolor (Dicks) Th. Fr., Candelaria vitellina (Ehrh.), Sticta aurata (Ach.), Sticta Desfontainii α) munda D. C.* — ergibt sich, daß die Farbkörper aus diesen Flechten ein wechselndes Gemisch von *Calycin* und einem anderen Körper, der wahrscheinlich, nach der Prüfung des gegenseitigen Verhaltens von *Calycin, Pulvinsäure* und *Pulvinsäureanhydrid* letztere Verb. darstellt. Die früher üblichen Bezeichnungen Dipulvinsäure und Stictaurin sind daher nach Hesse aus der chemischen Literatur zu streichen, ebenso Acetylstictaurin = Acetylcalycin. *Calycium chlorellum, C. chlorinum (Ach.) Kbr.* enthält große Mengen von *Vulpinsäure*, sowie Spuren von *Leprarin*; *Calycium flavum* zeigt neben dem ihm eigentümlichen Calycin als charakteristischen Farbkörper *Chrysocetrarsäure.* Aus *Acolium tigillare (Ach.) Dellots* wurde neben der von Zopf[1]) früher gefundenen *Rhizocarpsäure* von Hesse eine neue Säure, *Acolsäure*, Smp. 176°, gewonnen. 3. *Cetraria islandica (L.) Ach.* Die von Schnedermann und Knop[2]) in dieser Flechte gefundene Cetrarsäure ist nach Hesse nicht ursprünglich darin enthalten, sondern erst durch Einw. von Alkalien, kohlensauren Alkalien usw. aus der vorhandenen *Protocetrarsäure* entstanden nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Protocetrarsäure}}{C_{30}H_{22}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Cetrarsäure}}{C_{26}H_{20}O_{12}} + \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4}$$

Es wird dann eingehend über die Lichesterinsäure berichtet, deren Untersuchung zu ganz erheblichen Differenzen in der prozentualen Zus., Basizität und anderen Eigenschaften gegenüber den Angaben von Schnedermann und Knop führte. Vf. unterscheidet als Hauptanteile der erhaltenen *Lichesterinsäure* eine α-, β- und γ-Säure. α-Lichesterinsäure, durch Überführen in das schwer l. NH_3-Salz gereinigt, verliert beim Kochen mit Barytwasser CO_2 und geht in *Lichestron* über, das Lacton der *Lichestronsäure*, die sich neben dem Lacton bei obigem Prozeß bildet. *β-Lichesterinsäure* entsteht wie die α-Säure, wird von ihr durch das ll. NH_3-Salz getrennt; gibt gleichfalls *Lichestron* und *Lichestronsäure.* *γ-Lichesterinsäure* gleicht den oben genannten. Gleichfalls in den Flechten kommen vor: die *Paralichesterinsäure* und die *Dilichesterinsäure.* Die Zus. der Lichesterinsäuren stellt sich erst nach ihrer Darst. aus dem Natriumsalz ein, woraus Vf. auf eine Änderung der Zus. der Substanz bei ihrem Übergang in das Salz schließt, indem wahrscheinlich aus einem Lacton durch H_2O-Aufnahme die betreffenden Säuren gebildet werden. Hesse hält ferner dafür, daß die von Sinnhold[3]) dargestellte Lichesterinsäure α-Säure und dessen Lichesterylsäure Lichestron sei und daß die von diesem über das in *Cetraria* vorkommende Phytosterin gemachten Angaben nicht auf letzteres, sondern auf die Dilichesterinsäure passen, und

---

[1]) Ann. Chem. **295**, 274; vgl. JB. f. 1897, S. 2849. — [2]) Ann. Chem. **55**, 144. — [3]) Arch. Pharm. **236**, 504; vgl. JB. f. 1898, S. 2164.

zum Schluß das Vorkommen der „Lichesterinsäure“ in *Cetraria* nach Zopf[1]). *α-Lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_5$, Smp. 122 bis 123°. *NH$_3$-, Ba-, Ag-Salze. Methylester*, $C_{19}H_{32}O_5$, Smp. 50,5°. *Äthyl-* $H_{34}O_5$, Smp. 29 bis 30°. *Lichestron*, $C_{17}H_{30}O_3$, Smp. 83 bis 84°. *nsäure*, $C_{17}H_{32}O_4$, Smp. 80°. *Ba-Salz. β-Lichesterinsäure*, Smp. *Va-* und *Ba-Salz. γ-Lichesterinsäure*, Smp. 121 bis 122°. *Ba-* *aralichesterinsäure*, Smp. 182°. *Dilichesterinsäure*, $C_{36}H_{60}O_{10}$, 2°. *Schm.*

Hesse. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakte- n Bestandteile. Fünfte Mitteilung[2]). — Es wird über die Unter- en einer Reihe weiterer Flechten berichtet, die in derselben Weise t wurden wie früher. Über *Usnea* von javanischen Chinarinden n früher berichtet worden. Sie enthält neben *d-Usninsäure*, *ure* und *Usnarinsäure* eine neue Säure, die *Plicatsäure*. Die An- ber die Eigenschaften der *Usnarsäure* werden ergänzt, dagegen nutung, daß sie mit der *Salazinsäure* identisch sei, nicht be- Eine Sicherstellung der Formel für die *Usnarsäure* ist jedoch ungen, da die Salze sich als ungeeignet erwiesen. Die *Plicat-* zweibasisch von der Formel $CH_3O.C_{18}H_{31}O_4(COOH)_2$. *Usnea* *L.) var. dasypoga (Ach.) Fr.* enthält neben d-Usninsäure Usnar- d Alectorsäure (s. unten), desgl. *Usnea barbata (L.) var. florida* *Alectoria jubata (L.) Ach. var. implexa (Hoffm.) = Bryopogon* *(L.) Link. var. implexum (Hoffm.)*, nach Zopf[3]) *Salazinsäure* d, ergab nach Hesse keine Salazinsäure, sondern eine neue sche Säure, die er *Alectorsäure* nennt. *Evernia divaricata (L.)* thält nach neuen Untersuchungen nur *Divaricatsäure. Ramalina* *Nyl.* ergab eine neue Säure, die *Cuspidatsäure*, deren Formel och nicht sicher ist. Die in *Thamnolia vermicularis (Sw.)* vor- le *Thamnolsäure* ergibt, mit $Ba(OH)_2$ gekocht, *Thamnolinsäure.* *ulon coralloides Fr.* enthält *Atranorin*, dagegen keine *Psorom-* i. *Parellsäure*, wohl aber eine andere Säure, die nicht unter- urde. *Stereocaulon alpinum Laurer* ergab einen Gehalt an *n* und *Usnetinsäure = Stereocaulsäure* (von Zopf[4]). Bei *Stereo-* *alazinum Bory* erhielt Zopf[5]) keine Spur *Atranorin*, während reichliche Mengen desselben gewann neben der von Zopf ge- *Salazinsäure. Cladonia Floerkeana Fr.* enthält neben geringen *Thamnolsäure* noch, wie früher nachgewiesen[6]), *Coccellsäure*, mit $Ba(OH)_2$ behandelt, unter Wasseraufnahme in 2 Säuren zer- sich bei der Einw. von HJ als *Coccellinsäure* und die isomere *säure* erweisen:



$$C_{20}H_{22}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_{10}H_{12}O_4$$

Coccellinsäure Rhizoninsäure

säure wird durch HJ in *Betorcinol*, CO_2 und Jodmethyl zers.: $_4 + HJ = CH_3J + C_8H_{10}O_2 + CO_2$. *Cladonia fimbriata (L.)*

---

nn. Chem. 306, 292; vgl. JB. f. 1899, S. 2083. — [2]) J. pr. Chem. [2] 480. — [3]) Ann. Chem. 297, 295; vgl. JB. f. 1897, S. 2849. — [4]) Ann. 38, 56; JB. f. 1895, S. 2128; Ann. Chem. 295, 288; JB. f. 1897, — [5]) Ann. Chem. 295, 230; JB. f. 1897, S. 2848. — [6]) J. pr. Chem. 71; JB. f. 1898, S. 2160.

Fr. ε) chordalis, Ach. Die in dieser Flechte enthaltene S *cetrarsäure. Cladonia uncinata (Hoffm.)* ergab — entge — keine Spur Usninsäure, doch wurde eine neue Säure darin gefunden, deren Formel mit Vorbehalt gegeben *squamosa (Hoffm.) α) ventricosa (Schaer.)* lieferte gleich Säure, die *Squamatsäure. Parmelia tiliacea (Hoffm.) = Im (Körber).* Die in dieser Flechte von Zopf[2]) gefundene erwies sich bei erneuter Untersuchung als die bekannt für deren Entdeckung Vf. die Priorität für sich in A *Parmelia fuliginosa (Nylander)* enthält ebenfalls *Lecanor sorediata (Ach.) Th. Fr.* zeigt kein *Atranorin*, wohl aber Gehalt an Lecanorsäure. *Parmelia perlata (Nyl.)* ent Mengen *Atranorin* und Spuren von *Lecanorsäure.* Di von *Parmelia perforata (Nyl.)* ergab Differenzen mit d die Vf. später, nach Erhalt von neuem Material, aufkl hofft. *Parmelia olivetorum (Nyl.)* enthält *Atranorin* un In *Parmelia tinctorum Despreaux (Nyl.) = Parmelia co* wurde *Atranorin* und *Lecanorsäure* gefunden. Von den 4 *Parmelia saxatilis (L.)* wurden 2 untersucht: 1. *Parmel sulcata* enthält *Atranorin* und eine Säure, die *Protocet* scheint. Zopfs *Stereocaulsäure* hat Vf. nicht finden könne Verschiedenheit der Substrate aus den Flechten zurückfü *saxatilis var. panniformis* ergab *Atranorin* und *Proto* reichlich *Usnetinsäure*, deren frühere Formel $C_9H_{10}O_8$ jetzt angibt. Sie erweist sich als identisch mit Zopfs Stereo Name nach Hesse zu streichen ist. Liefert beim Koche *Usnetol* neben einer zweiten Substanz in geringer Me *acetabulum (Neck.) Dub.* Vf. bestätigt die Angaben Z dieser Flechte *Atranorin* und *Salazinsäure* fand. *Umbil (L.) Hoffm.* gab bei der Untersuchung *Gyrophorsäure*, d gebene Formel $C_{18}H_{20}O_7$ nach der jetzigen Untersuchung ändern ist. Sie liefert, mit Eisessig gekocht, Orsellinsäu dieser Säure deren Ester — Zopf: Äthylorsellinsäure — Bedingungen Orcin und CO_2. *Gyrophorsäure* ist nach Vf. *Lecanorsäure. Placodium saxicolum var. compactum (Kö* und eine neue, nicht untersuchte Säure. *Placodium gypsa* Das Vorkommen von *Usninsäure* in dieser Flechte nach Hesse und hält dessen neue *Squamarsäure* für die bekan *Placodium circinatum (Pers.) Kbr.* stimmt mit vorigem ü *phila aeruginosa (Scop.).* Die darin vorgefundene Säur Icmadophilsäure?) wurde nicht untersucht. *Blastenia var. teicholytum Ach. = Callopisma teicholytum Arch.* früher darin gefundene Vorkommen von *Atranorin* und *Hämatomma ventosum (L.) Mass.* ergab *d-Usninsäure, Di* eine dritte Säure, nach Zopf[6]) Ventosarsäure. *Lecano*

---

[1]) Ann. Chem. 49, 124. — [2]) Daselbst 295, 278; JB. f [3]) Ann. Chem. 297, 277; JB. f. 1897, S. 2849. — [4]) Ann. JB. f. 1899, S. 2153. — [5]) Ann. Chem. 297, 284; JB. f. [6]) Ann. Chem. 295, 252; JB. f. 1897, S. 2848; Ann. Chem. 1898, S. 2153.

Arch. gibt *Atranorin, Aspicilia calcarea (L.) Kbr.: Aspicilin, Erythrinsäure* und *Oxalsäure.* Als Konstitutionsformeln nimmt Vf. statt einer früheren Erythrinformel zwei stereoisomere Formeln an, entsprechend einer *Erythrolecanorsäure* und einer *Erythrogyrophorsäure*, ohne eine Entscheidung zu treffen. *Urceolaria scruposa var. arenaria Schaer* enthält *Lecanorsäure*, *Lecidea grisella Flörke Gyrophorsäure*, *Graphis scripta (L.) Ach. Salazinsäure. Usnarsäure*, $C_{30}H_{22}O_{15}$ (?), Acetylverbb. (?), Smp. 209°, Smp. 128°. *Plicatsäure*, $C_{21}H_{36}O_9$, Smp. 133°. *Alectorsäure*, $C_{28}H_{24}O_{15}$, Smp. 186°. *Cuspidatsäure*, $C_{16}H_{20}O_{10}$ (?), Smp. 218°. *Thamnolsäure*, $C_{20}H_{18}O_{11}$, Smp. 213°. *Thamnolinsäure*, $C_{16}H_{20}O_7$, Smp. 163°. *Coccellinsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$, Smp. 176 bis 177°. *Uncinatsäure*, $C_{23}H_{28}O_9$ (?), Smp. 212°. *Squamatsäure*, Smp. 215°. *Usnetinsäure*, $C_{24}H_{26}O_8$, Smp. 192°. *Usnetol*, $C_{23}H_{28}O_7$, Smp. 166°. *Gyrophorsäure*, $C_{16}H_{14}O_7$, Smp. 200 bis 202°. *Aspicilin*, Smp. 178,5°. (Erythrinsäure, $C_{20}H_{22}O_{10}$, Smp. 145°.) *Salazinsäure*, $C_{30}H_{24}O_{16}$ oder $C_{28}H_{22}O_{15}$ (?), ohne Smp., zers. sich bei 260 bis 265°. In einer Nachschrift [1]) gibt Hesse eine Berichtigung und Ergänzung dieser Abhandlung [2]). 1. *Lepraria latebrarum.* Das darin früher angegebene Vorkommen von *Roccellsäure* wird durch Analyse von Zopf bestätigt. Die neuerdings von Zopf aufgestellte Formel für *Leprarin* entbehrt noch der Kontrolle. 2. *Gyrophora vellea.* Zopfs [3]) *Gyrophorin* ist nichts anderes als Umbilicarsäure, worauf Vf. später zurückkommen will. 3. *Parmelia sorediata.* Zopf [4]) findet darin (neben Lecanorsäure) *Diffusin.* 4. *Pertusaria amara.* Vf. protestiert energisch gegen eine Bemerkung Zopfs, wonach Vf. mit einer falsch bestimmten Flechte gearbeitet habe. Die von Zopf aus dieser Flechte erhaltene Salazinsäure hält Hesse für nicht ganz reine Cetrarsäure. Die Identitätsfrage des *Pikrolichenins* von Alms hält Hesse für eine offene. 5. *Evernia furfuracea.* In dieser, wie auch in *Parmelia olivetorum Nyl.* hat Zopf die *Olivetorsäure* gefunden, die Hesse für nicht frei von Lecanorsäure hält. *Schm.*

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (Siebente Mitteilung [5]). — 1. *Lepraria latebrarum Ach.* enthält *Roccellsäure, Leprarin* und *Atranorsäure. Leprarin*, $C_{21}H_{20}O_{10}$, Smp. 155°, gibt mit Methylalkohol und HCl *Leprarinin*, Smp. 135°. Dieses letztere gibt mit A. und HCl *Lepraridin*, Smp. 121 bis 122°. Leprarin gibt mit Propylalkohol und HCl *Lepralin*, Smp. 100°. 2. *Gyrophora vellea (L.) Ach.* enthält *Gyrophorsäure* und *Gyrophorin*, Smp. 189°. 3. *Gyrophora spodochroa (Ehrh.) var. depressa (Ach.)* enthält *Gyrophorsäure.* 4. *Ramalina thrausta Ach.* enthält *Usninsäure* (3 Proz.). 5. *Alectoria sarmentosa (Ach.) Nyl.* enthält *Usninsäure* (2,9 Proz.). 6. *Cladonia deformis (L.)* enthält *Zeorin* und *Usninsäure*, außerdem noch zwei andere Substanzen in geringer Menge. 7. *Cladonia cyanipes Sommerfelt* enthält *Usninsäure.* 8. *Lecanora ...anora Ach.* enthält *Zeorin* und *Epanorin*, Smp. 132 bis 133°. 9. *Parmelia ...orreri Turn.* enthält *Lecanorsäure* (5,7 Proz.). 10. *Parmelia sorediata (Ach.)* enthält *Diffusin.* 11. *Parmelia incurva (Pers.) Fr.* enthält *Usninsäure.* 12. *Rhizocarpon viridiatrum (Flörcke)* enthält Rhizocarpsäure.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 477. — [2]) Daselbst, S. 345. — [3]) Ann. Chem. 7, 310; JB. f. 1897, S. 2849; Ann. Chem. 313, 317; vgl. nachstehendes Ref. [4]) Ann. Chem. 313, 320; vgl. nachstehendes Ref. — [5]) Ann. Chem. 313, ...7—344.

13. *Pertusaria amara (Ach.) Nylander* enthält *Salazins*
und *Picrolichenin* (3 Proz.). 14. *Physica caesia (Hoffm.*
und *Atranorsäure. Evernia furfuracea (L.)* enthält *Oliveto*
Smp. 141 bis 142°. Diese gibt beim Erhitzen mit Met
Druck Olivetorinsäure, Smp. 88°.

H. Salkowski. Zur Kenntnis der Usninsäure. Zirk
anderer Flechtensäuren [1]). — Vf. hat die physikalische
von Dextro- und Lävousninsäure verschiedenster Herk
Die Erdalkalisalze der Usninsäure enthalten wahrscheinli
Dem durch Schmelzen der Usninsäure mit KOH entstehe
Usnetinsäure, kommt eine der Formeln $C_9H_8O_4$, $C_9H_{10}O$
unter Abspaltung von CO_2 ein *Phenol* (Usnetol) der Form
$C_8H_{10}O_2$. Eine Reihe anderer Flechtensäuren wurden op
und als optisch-inaktiv befunden; nur *Rhizocarpsäure*
optisch-aktiv.

E. Paternó. Über die Konstitution der Usninsäur
einen geschichtlichen Überblick über das Studium diese
richtigt einige unrichtige Angaben von Hesse über sei
— Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die verd. alk
Usninsäure erhält Vf. ein *Benzoylderivat der Usninsäur*
220°, harte, orangegelbe, monokline Kristalle. Die Form
$C_{18}H_{15}O_7 . C_7H_5O$ oder $C_{18}H_{16}O_8(C_7H_5O)_2$. — *Oxim.*
K in alkoh. Lsg. und Hydroxylaminchlorhydrat oder Usn
Lsg. und Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz der be
Soda entsteht das *Oxim*, $C_{18}H_{15}O_6N$, Smp. 226 bis 228
— *Phenylhydrazon*, Smp. 194 bis 195°, durch Erwär
säure und Phenylhydrazin in Eisessig. Analysen und Mo
keine Schlüsse über die Zus. Das Oxim, wie auch das
sich unter Abspaltung von 2 Moll. H_2O. *Decarbousneïn*
Acetat und Essigsäureanhydrid *Diacetyldecarbousninsä*
kleine, dünne Prismen. *Usnolsäure*, aus Decarbousneïn
mit H_2SO_4. Vf. hält die Formeln von Widmann für
und das Decarbousneïn für unrichtig und betrachtet die
Konstitution der Usninsäure auch nach der vorliegende
erledigt.

H. Bornträger. Einfache und rasche Bestimmu
säure [3]). — Es wird eine neue Bestimmung der *Humuss*
Auf eine Normallsg. von 10 g Casseler Braun Ia (mit
säure), 3 g calcinierter Soda in 1 l wird eine Lsg. von 2
1 l Wasser eingestellt. Mit letzterer kann man dann an
die Humussäure enthalten, rasch und bequem bestimme
ist eine Modifikation derjenigen von George F. Messon
des Wertes der Cochenille [4]).

Celso Brighetti. Zusammensetzung von Apios tu
werden die analytischen Daten der Zus. von Apios tuberos

---

[1]) Ann. Chem. 314, 97—111. — [2]) Accad. dei Lince
119—132; Gazz. chim. ital. 30, II, 97—112. — [3]) Zeitschr
790—791. — [4]) Farbenzeit. 1900, S. 238. — [5]) Gazz. sperin
72—75; Ref. Chem. Centr. 71, I, 914—915.

J. Wheeler. Die Darstellung des Betulins durch Sublimation [1]). — Vf. stellt das *Betulin*, $C_{36}H_{60}O_3$ (Smp. 266°), dessen antiseptische und Insekten vertreibende Eigenschaften schon lange bekannt sind, in der Weise dar, daß er die zähe Epidermis von Betula alba im pulverisierten Zustande, mit 1 bis 8 Proz. NO_3K gemischt, in Tabletten preßt und diese dann in geschlossener Kammer ohne Flammen verbrennt, wobei die Luftzufuhr, je nach dem gewünschten Grade der Konversion in Anhydrid, reguliert wird. Der so gewonnene Betulindampf wird zur Darst. von dünnen Häutchen auf verschiedenen Materialien verwendet. Die Art des Häutchens hängt von der Menge des NO_3K ab. *Tr.*

J. J. Surie. Der Milchsaft von der Hura crepitans [2]). — Der Milchsaft ruft auf der Haut heftige Entzündungen und Schwellungen hervor. Er hat D. = 1,05 bis 1,06, saure Rk. und brennenden Geschmack. Der giftige Bestandteil, das *Hurin*, l. in Ä., flüchtig mit Wasserdämpfen, schwach sauer, Smp. 23°, ist bei der Arbeit nicht ungefährlich, führt, innerlich eingegeben, den Tod herbei unter gänzlicher Zerstörung der Magenschleimhaut. *Schm.*

C. Zay. Chemisches Studium der schwarzen Malve (Althea rosea [3]). — Eine frische wäss. Lsg. der Blüten gibt mit NaOH, KOH, NH_4OH eine grüne, beim Erwärmen braungelb werdende Färbung, die beim Ansäuern orangerot wird. NH_4SH färbt die Lsg. grün, beim Sieden braungelb. Nach dem Ansäuern und Austreiben von H_2S liefert NH_3 im roten Filtrat braune Flocken. $Ca(OH)_2$ liefert einen blaßgrünen, essigsaures Pb einen blauen, essigsaures Quecksilberoxyd einen braunen Niederschlag. Durch essigsaure Tonerde erhält man eine violette, durch $CuSO_4$ eine blauviolette Färbung. Fehlingsche Lsg., sowie $AgNO_3$ werden red. Vf. teilt dann von den Blüten die Zus., sowie die einzelnen Bestandteile der Asche mit. Die ursprüngliche Substanz enthält 0,67 Proz. reduzierenden *Zucker*. Aus den äth. Auszügen der Blüten isolierte Vf. eine durch Säuren nicht angreifbare *Verb.* (silberglänzende, bei 63,5 bis 64° schm. Blätter), die den Cholesterinverbb. sehr ähnlich zu sein scheint. Ihre Menge ist nur sehr gering. *Tr.*

Walter Braeutigam. Über das Tiliadin, einen Bestandteil der Lindenrinde [4]). — Vf. hat in einer früheren Mitteilung [5]) über die Isolierung einer kristallinischen Verb., des *Tiliadins*, berichtet, welches er aus dem Ätherauszuge der frischen Lindenrinde erhalten hatte und von dem er annahm, daß es zur Klasse der Phytosterine gehöre. Bei Wiederholung seiner früheren Versuche in größerem Maßstabe ergab sich, daß man durch 90%igen A. dem Ätherextrakt *Vanillin* entziehen kann. Den in A. unl. Teil kochte Vf. hierauf mit 5%iger KOH behufs Verseifung des harzartigen Prod. Der bei der Verseifung ungelöst bleibende Anteil wurde mit Ä. extrahiert, die Ä.-Lsg. gibt dann beim Konzentrieren Kristalle, die aus A. oder Essigäther umkristallisiert werden. War die als Ausgangsmaterial verwendete Rinde von der Westseite der Bäume, die zum größten Teil mit Pleurococcus vulgaris bedeckt waren, entnommen, so erhält man neben plattenförmigen Kristallen auch solche in

---

[1]) Pharm. Post 32, 738—739. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 107—116; ref. Chem. Centr. 71, I, 1210. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 54, 141—145. — [4]) Arch. Pharm. 238, 555—567. — [5]) JB. f. 1898, S. 1923.

Nadelform, die aus der Grünalge herrühren. Die plattenförmigen Kristalle des Tiliadins zeigen in Chlf.-Lsg. Rechtsdrehung, sie lassen sich bei gewöhnlichem Druck ohne Zers. verflüchtigen, schm. bei 228 bis 229°, entsprechen der Zus. $C_{21}H_{32}O_2$, zeigen charakteristische Cholesterinrk. nicht, enthalten keine OH-Gruppe und sind ziemlich indifferent gegen die meisten Reagenzien. Erst mit Hilfe größeren Druckes und höherer Temperatur kann eine Rk. erzielt werden, die aber meist zu harzartigen Massen führt. Da das Tiliadin weder Glycosid- noch Cholesterinnatur besitzt, so muß es vorläufig unentschieden bleiben, zu welcher Klasse von organischen Verbb. es zu zählen ist. Durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 150 bis 160° wurde Tiliadin nicht verändert. Durch Einw. von Cl bzw. Br ließen sich halogenhaltige, aber nicht kristallisierbare Prodd. darstellen. Oxydation des Tiliadins mit $KMnO_4$ in sd. Eisessiglsg. führte zu einem harzartigen Prod. $C_{21}H_{32}O_4$. Erhitzt man Tilidian mit alkoh. KOH im Rohr auf 150°, so entsteht neben einem in Nadeln kristallisierenden Spaltungsprod. $C_{13}H_{18}O$, das bei 179° zu schm. anfängt, eine harzartige *Verb.* *Tr.*

Charles Rimbach. Untersuchungen über die Bestimmung und Zusammensetzung des Humus und seine Nitrifikation [1]. — Die Annahme von Hilgard und anderen, daß die matière noire von Grandeau eine direkte Stickstoffquelle durch Nitrifikation ist, hat Vf. bestätigt gefunden. Denn reine Huminsubstanz ergab, mit Sand gemischt und mit salpetersäurefreiem südkalifornischen Bodenmaterial infiziert, nach 2 Monaten eine Nitrifizierung von 5,94 Proz. des Humusstickstoffs. Betreffs der Bestimmung von *Humus*, worunter die matière noire von Grandeau verstanden wird, weist Vf. zunächst darauf hin, daß Sodalsg., die zur Stickstoffbestimmung dient, aus dem Boden mehr Stickstoff extrahiert als die zur Humusbestimmung verwandte Ammoniaklsg. Auch sind die durch die beiden Lsgg. extrahierten Huminsubstanzen verschieden nach Menge und Beschaffenheit. Ferner muß bei der Bestimmung der organischen Substanz und des N im Ammoniakextrakt die Menge des gebundenen NH_3 berücksichtigt werden, was durch Dest. mit Magnesia geschehen kann. Jedenfalls bleibt noch zu entscheiden, ob Soda- oder Ammoniaklsg. und in welcher Stärke sie am besten den Ansprüchen als Lösungsmittel für Humussubstanzen entsprechen. Unter letzteren versteht Vf. die Summe von zersetzter oder unzersetzter organischer Substanz, die von den Pflanzen unmittelbar verwertet werden kann. *Rh.*

Paessler. Beiträge zur Gerbmaterialanalyse [2]. — Vf. empfiehlt dringend, sich in peinlichster Weise nach den Vorschriften des vom „Internationalen Verein der Lederindustriechemiker“ angenommenen Verfahrens bei der Gerbmaterialanalyse zu richten, und zwar nach der gewichtsanalytischen Hautpulvermethode unter Benutzung der Procterschen Filterglocke. Er zeigt an der Hand einiger Beispiele, welche Differenzen in der Analyse vorkommen können bei auch geringfügiger Abweichung von diesem Verfahren. Von Wichtigkeit ist vor der Musterziehung eine gründliche Durchmischung der Gesamtmenge und ganz besonders bei der Filtration von Gerbstoffauszügen die Verwendung des von obigem Ver-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 695—703. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 318—323.

ein vorgeschlagenen Filtrierpapiers Nr. 602 von Schleicher u. Schüll zur Erzielung klarer Lsgg. Erhebliche Differenzen werden auch vermieden bei schwer l. Gerbextrakten durch Innehaltung der vorgeschlagenen Temperatur von 17,5° beim Auffüllen auf 1000 ccm zu titrimetrischen Bestimmungen. *Schm.*

Leop. Specht und Fritz Lorenz. Neue Gerbstoffbestimmung [1]). — Die Methode beruht auf der Fällung des Safranins als Tanninantimonlack und auf der Reduktionsfähigkeit des Safranins durch Hyposulfit. Das gerbstoffhaltige Material wird mit Brechweinstein und Safranin im Überschuß gefällt und das überschüssige Safranin mit Hyposulfit zurücktitriert. Die bei der Titration verbrauchte Anzahl ccm gibt die unverlackte Safraninmenge und die Differenz dieser mit der ursprünglich angewendeten Menge das zur Lackbildung verbrauchte Safranin und damit die Wertigkeit des *Gerbstoffs*. Analytische Daten beweisen die Brauchbarkeit der Methode. Vff. haben, unabhängig von Ullmann [2]) arbeitend, ebenfalls die Fällungsmethode angewandt und für zweckentsprechend gefunden. *Schm.*

Ferdinand Jean. Die quantitative Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, organischer und mineralischer Säuren in Gerbbrühen [3]). — Die Gesamtsäuremenge wird zunächst durch Titration mit $^1/_{20}$ n-Alkali unter Tüpfelung auf Lackmuspapier bestimmt. Dann wird ein gleiches Vol. Fl. mit eben ermittelter Menge $^1/_{20}$ n-Na_2CO_3 versetzt, 15 ccm 2%iger Albuminlsg. zugefügt und die ausgefällte *Gerbsäure* abfiltriert. Aus der Alkalitätsabnahme des Filtrats ergibt sich deren Menge. Zu einem dritten gleich großen Vol. fügt man ZnO bis zur neutralen Rk., filtriert die ausgeschiedenen Zn-Salze der Gerbsäure und Gallussäure ab, fügt 20 ccm $^1/_{10}$ n-Soda zum Filtrat, filtriert das $ZnCO_3$ ab und bestimmt im Filtrat die Alkalität. Die Alkalitätsabnahme entspricht der Summe: Gerbsäure + Gallussäure. Aus der Differenz von 3 und 2 ergibt sich die Menge der Gallussäure, aus der Differenz von 1 und 3 die Menge der anderen organischen (Milch-, Essig- und Buttersäure) und anorganischer Säuren. Um die Menge der freien anorganischen Säuren zu bestimmen, wird eine vierte Probe mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3-Lsg. abgedampft und der Rückstand geglüht. Die Alkalitätsabnahme ergibt die Menge anorganischer Säuren. Sind Alkalisalze organischer Säuren vorhanden, so geben diese beim Glühen Alkalicarbonate, und die Methode ist dann nicht brauchbar. In diesem Falle wird eine Probe mit $Ba(OH)_2$. neutralisiert, filtriert und im Filtrat mit SO_4H_2 die Alkalität bestimmt. Dieser Wert ist der gefundenen Menge der Mineralsäuren hinzuzufügen. *Schm.*

Adolf Heinemann. Bemerkungen zu Dr. Gustav Ullmanns Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmaterialien und der basischen Farbstoffe [4]). — Nach den Ausführungen des Vfs. ist die von Ullmann vorgeschlagene Prüfungsmethode [5]) für *Gerbmaterialien* und *basische Farbstoffe*, die auf Ausfällung durch Lackbildung und kolorimetrische Bestimmung des restierenden Farbstoffs beruht, nicht brauch-

---

[1]) Chemikerzeit. 24, 170—171. — [2]) Daselbst 23, 1014; JB. f. 1899, S. 2080. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 413—416; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1298. — [4]) Chemikerzeit. 24, 58. — [5]) Daselbst 23, 1074; vgl. JB. f. 1899, S. 2080.

bar, weil 1. Beizwert und Lackbildungsfähigkeit nicht korrespondierende Eigenschaften der zu prüfenden Substanzen sind, 2. die in den technischen Tanninen stets vorhandenen, zum Beizen unfähige Gallussäure ebenso lackbildend wirkt wie Tannin, 3. nach Ullmann eine neutrale Typlsg. mit dem schwach sauren Lackfiltrat verglichen wird, was prinzipiell falsch ist, 4. die Farbe des Beizstoffs die Nuance der Färbung beeinflußt. *Schm.*

Gottfried Hüttemann und Julius Zrzawy in Brüx, Böhmen. Verfahren zur Herstellung eines Enthaarungsmittels. [D. R.-P. Nr. 107242][1]). — Gebrannter Kalk wird mit Zuckerlsg. gelöscht und hierauf H_2S eingeleitet, oder man leitet H_2S in eine Zuckerlsg. und verrührt dann mit CaO. Die so erhaltene graue Masse wird mit so viel Talk versetzt, daß etwa 5 Proz. der Grundsubstanz in der ganzen Mischung enthalten sind. Zum Gebrauch wird die Mischung, mit W. zu einem Brei angerührt, auf die entsprechende Hautstelle aufgetragen. Nach 10 Min. wird das Mittel von der nun haarfreien Haut abgewaschen. *Ott.*

George Dexter Burton in Boston. Verfahren zum schnellen Enthaaren von Häuten und Fellen mittels für diesen Zweck bekannter Chemikalien bei gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 108510][2]). — Zum schnellen Enthaaren von Häuten werden dieselben in einer zweckmäßig mit Schwefelarsen und eventuell Alaun versetzten Lsg. von Ätzkalk der Einw. des elektrischen Stromes ausgesetzt. *Ott.*

Albert Gabriel Jean Louis Durand in Vendome, Loir-et-Cher. Frankreich. Gerbverfahren für poröse Häute, insbesondere für Hasenfelle. [D. R.-P. Nr. 106041][3]). — Nach den üblichen Vorbehandlungen werden die Häute einer Angerbung mit Öl unter gleichzeitiger Walkung. aber unter Ausschluß einer Gärung unterworfen, hierauf mit einer Nahrung, in welcher Leim nicht fehlen darf, behandelt, und wenn die Häute geschmeidig sein sollen, einer zweiten Behandlung mit Öl und einer zweiten Walkung unterworfen. Die die Poren der Hasenhäute schließende Nahrung besteht aus einer mit Weizenmehl und Eigelb vermischten Lsg. von Alaun, Kochsalz und Lederleim. *Ott.*

Ury von Günzburg in Vitry a. Seine. Verfahren zum Gerben mittels Aluminiumsulfits. [D. R.-P. Nr. 106235][4]). — Die Häute werden in das Aluminiumsulfitbad gebracht, das Bad wird angesäuert, wodurch die frei werdende SO_2 in die Poren der Haut eindringt und den Zusammenhang der Fasern lockert. Hierauf wird die Haut in ein Ammoniakbad gebracht, wodurch die Säure neutralisiert und aus der von der Haut aufgenommenen Aluminiumsalzlsg. Aluminiumhydroxyd auf der Hautfaser niedergeschlagen wird. *Ott.*

Lederfabrik Weilderstadt, L. Koch in Weil der Stadt, Württemberg. Schnellgerbung von Haut mittels kombinierter Chrom- und vegetabilischer Gerbung. [D. R.-P. Nr. 107959][5]). — Man erhält Wichsleder durch Behandeln mit einer Lsg. von basischem Chromalaun, basischem Chromoxychlorid und hierauf mit vegetabilischem Gerbstoff. *Ott.*

Raymond Combret in Paris. Gerbverfahren unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd und Säure. [D. R.-P. Nr. 112183][6]). —

[1]) Patentbl. 21, 163. — [2]) Daselbst, S. 452. — [3]) Daselbst, S. 14. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 280. — [6]) Daselbst, S. 1034.

Die Häute werden in Formaldehyd neben freier Säure (unter Ausschluß aller anderen Gerbmittel) enthaltende Brühen eingebracht. Nach Maßgabe des fortschreitenden Gerbprozesses wird der Formaldehydgehalt stufenweise (von 1 bis 25 Proz.) erhöht, während der Säuregehalt in gleichem Maße (von 25 bis 1 Proz.) zurücktritt. Die fertig gegerbten Häute und Felle werden mit Gerbmaterialien bzw. färbenden Substanzen behandelt, um ihnen das Aussehen der in gewöhnlicher Weise erzeugten Ledersorten zu geben. *Oett.*

Franz Wartenberger in Hamburg. Verfahren zum Unschädlichmachen der bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure. [D. R.-P. Nr. 107109][1]). — Man bringt das fertig gegerbte Leder in ein Bad von unterschwefligsaurem Natron. *Oett.*

George Dexter Burton in Boston. Verfahren zum Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 108428][2]). — Die Häute werden in ein Gerbbad eingehängt, welchem auch gleichzeitig Farbstoffe zugesetzt werden können, und nun unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes gegerbt und eventuell gleichzeitig gefärbt. *Oett.*

John Pullmann und Edward England Pullmann in London. Neuerung in der Fabrikation von Leder. [D. R.-P. Nr. 111408][3]). — Die Häute werden in einer rotierenden Trommel nach und nach mit einer Mischung von Formaldehyd und einem alkalischen Salz in wäss. Lsg. behandelt. *Oett.*

Julius Baetz in Harburg a. Elbe. Verfahren, Leder, insbesondere minderwertiges Leder, kernig und wasserdicht zu machen. [D. R.-P. Nr. 111252][4]). — Das zum Schutze seiner Farbe mit Dextrin eventuell unter Zusatz von Oxalat auf seiner Narbenseite überzogene Leder wird getrocknet und mit einer Lsg. von Guajakharz und eventuell anderen Harzen in A. oder Ä. imprägniert. Hierauf wird die Dextrinschicht wieder entfernt. *Oett.*

Leonhard Friedländer in Rixdorf b. Berlin. Verfahren, Leder zu veredeln und haltbarer zu machen. [D. R.-P. Nr. 114493][5]). — Die fertig gegerbten Häute werden der Einw. einer Lsg. von Harzen in CS_2 oder in Kohlenwasserstoffen ausgesetzt. *Oett.*

Société délainage verviétois Peltzer u. Co. in Renoupré-Verviers. Verfahren zum Färben von Leder durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage. [D. R.-P. Nr. 113417][6]). — Das befeuchtete Leder wird mit der Farbseite einer mit in W. l. Farbenaufdruck versehenen Unterlage (z. B. von Papier) bedeckt und einige Zeit unter Druck gehalten. *Oett.*

Firma W. Collin in Berlin. Verfahren zum Marmorieren von Leder unter Benutzung von Ätzreserven und Teerfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 114390][7]). — Man behandelt die hell bleiben sollenden Stellen des Leders mit Metallsalzen (Alaun, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ usw.), überzieht die Oberfläche des Leders mit Alkalilauge, behandelt eventuell nochmals mit Alaun

---

[1]) Patentbl. 21, 137. — [2]) Daselbst, S. 452. — [3]) Daselbst, S. 906. — [4]) Daselbst, S. 875. — [5]) Daselbst, S. 1523. — [6]) Daselbst, S. 1312. — [7]) Daselbst, S. 1503.

oder $SnCl_4$ und färbt durch Bestreichen mit einer Teerfarbstofflsg. Das *marmorierte Leder* kann zu Galanteriewaren usw. Verwendung finden. *Ott.*

Wirth u. Co. in Frankfurt a. M. und Berlin. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. [D. R.-P. Nr. 111654][1]. — *Linoleumcement* (aus unter Zusatz von Harz oxydiertem Öl) wird mit Bzl. oder einem anderen flüchtigen Lösungsmittel behandelt, wodurch es aufquillt und zerrieben. Mit der so erhaltenen emulsionsartigen Fl. tränkt man Fasermaterial (Gewebe, Filze, Watte, Fließ), verdunstet das flüchtige Lösungsmittel und verdichtet das erhaltene Prod. durch starkes Pressen zwischen Walzen oder Platten. *Ott.*

Julius Altschul. Tanocol und einige neuere Tanninpräparate[2]. — Vf. bespricht einige bekannte Darmadstringentien, die sich vom Tannin ableiten und im Magensaft unl. sind. Unter dem *Tanocol* ist ein Leimtannat zu verstehen, das aus reinster Gelatine und bestem Tannin hergestellt wird und 8,75 bis 9 Proz. N aufweist, was einem Gehalt von 53 bis 54,5 Proz. Gelatine und 45,5 bis 47 Proz. Tannin entspricht. Zum Schluß seiner Arbeit gibt Vf. Prüfungsvorschriften für Tanocol und stellt verschiedene mit Tanocol, Tannigen, Tannalbin, Tannopin und Tannoform ausgeführte Rkk. tabellarisch zusammen. *Tr.*

Karl Hock. Über Tannopin[3]. — Dasselbe ist ein Kondensationsprod. von Tannin mit Hexamethylentetramin (Urotropin) und soll die antibakteriellen Eigenschaften des letzteren mit den adstringierenden Eigenschaften des Tannins vereinigen. Es bildet ein kakaofarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in verd. Soda- und Alkalilsg. sich langsam auflöst. Es besteht aus 3 Moll. Tannin und 1 Mol. Urotropin. *Tr.*

Julius Altschul in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats. [D. R.-P. Nr. 108130][4]. — Durch Fällen von Leimlsg. mit Gerbsäurelsg. in starker Verdünnung erhält man einen *Tanninleim*niederschlag, der nach entsprechender Reinigung und nach dem Trocknen ein gelblichweißes, geruch- und geschmackloses, im Magensaft schwer, im alkalischen Darmsaft ll. Prod. darstellt, das zufolge seiner zusammenziehenden Eigenschaften zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden soll. *Ott.*

Société Chimiques des usines du Rhone anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit Milchsäure und Gerbsäuren. [D. R.-P. Nr. 113128][5]. — Durch Einw. von Gerbsäuren oder Gallussäure auf Wismutlactate oder von Milchsäuren auf basische Wismuttannate erhält man für die Behandlung von Darmaffektionen besonders wertvolle Doppelsalze des Wismuts, welche die adstringierende Wirkung der Gerbsäure und die antiseptische Wirkung der Milchsäure besitzen und den Magen passieren, ohne besonders angegriffen zu werden. Die dazu verwendbaren Gerbsäuren sind: Gallusgerbsäure, Moringagerbsäure, Catechugerbsäure, Kinogerbsäure, Kolagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Chinagerbsäure. *Ott.*

Ludwig Sell u. Co. in München. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Saligenin und Gerbsäuren. [D. R.-P. Nr. 111963][6]. — Durch Einw. einer erwärmten salzsauren Lsg. von

---

[1]) Patentbl. 21, 894. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 577—579. — [3]) Daselbst, S. 868—869. — [4]) Patentbl. 21, 280. — [5]) Daselbst, S. 1106. — [6]) Daselbst, S. 957.

Saligenin auf *Gerbstoffe* (welche mit verd. Säuren keine Gallussäure abspalten), wie Eichengerbstoff, Chinagerbstoff, Kastaniengerbstoffe usw., oder durch Erwärmen einer salzsauren Lsg. von Salicin mit solchen Gerbstoffen erhält man ein für die Behandlung von harnsaurer Diathese wichtiges Kondensationsprodukt. *Oett.*

C. Dreher in Freiburg i. B. Verfahren zur Erzeugung echter gelber bis brauner Färbungen auf Leder mittels Titansalzen. [D. R.-P. Nr. 106490][1]). — Behandelt man lohgares, also viel Tannin enthaltendes Leder mit Titansalzen (Titanammoniumoxalat oder Titankaliumfluorid), so erhält man sehr schöne und sehr echte ledergelbe Töne. Die Färbungen sind widerstandsfähig gegen Witterung, Straßenstaub und Schweiß, sie sind reibecht und können ohne Schaden mit Seifen- oder Sodalsg. abgewaschen oder gebürstet werden. *Oett.*

Ernest Kingscote in Portmann Square, England. Verfahren zur Herstellung eines zum Ersatz von Holz, Eisen, Leder, Gummi u. dgl. m. geeigneten Stoffes. [D. R.-P. Nr. 113566][2]). — Stark verfilzte Wollfaser wird mit Eichenrinde, Chromsalzen oder anderen *Gerbmitteln* gegerbt und dann durch nitriertes Ricinusöl oder Leinöl, oder durch eine Lsg. von Nitrocellulose, z. B. Kollodium, allein oder vermischt mit einer Lsg. von nitriertem Öl in Aceton wasserdicht gemacht. *Oett.*

Glucoside.

Eugen Aweng. Die wasserlöslichen, wirksamen Glycoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber[3]). — Die genannten Drogen enthalten zwei Gruppen wirksamer Bestandteile, in W. ll. primäre Glycoside, sowie in W. schwer l. sekundäre Glycoside. Beide Arten von Glycosiden können mit 70%igem A. entzogen werden. Das primäre Glycosid bei Frangularinde ist Frangulasäure. Die sekundären Glycoside geben an Bzl. Emodin, Chrysophansäure und Frangulin ab, ein Gemisch von A. und Bzl. entzieht ein in Bzl. unl. Glycosid, das beim Erhitzen mit H_2SO_4 Emodin liefert. Der auch von A. und Bzl. nicht gelöste Anteil der sekundären Glycoside löst sich in NaOH mit violetter Farbe und scheint dem früher beschriebenen Eisenemodin des Vfs. zu entsprechen. Die primären Glycoside bei Sagrada bestehen aus Frangulasäure und einem Emodinglycosid. Bei Rhabarber sind die primären Glycoside dieselben wie bei Sagrada. Für die Wertbestimmung des Rhabarbers dürfte besonders das l. Emodinglycosid zu berücksichtigen sein. *Tr.*

H. Ter Meulen. Über einige Senföle enthaltende Glucoside[4]). — Vf. beschrieb ein physiologisches Verfahren zum Nachweis der Ggw. von *Senföl* oder *Senföl liefernden Glucosiden* in Pflanzen. Dasselbe beruht auf der Beobachtung, daß die *Senföle* eine stark giftige Wirkung auf den *Saccharomyces mycoderma* ausüben. Der zu untersuchende Pflanzenteil (Stengel, Wurzel, Blatt, Samen) wird mit W. zerrieben und die Masse mit Bier versetzt. Wird nun die Entw. des in dem Bier enthaltenen Saccharomyces mycoderma gehemmt, so ist anzunehmen, daß die Pflanze ein Senföl enthält. So zeigte Vf., daß das wirksame Prinzip in der

---

[1]) Patentbl. **21**, 28. — [2]) Daselbst, S. 1347. — [3]) Apoth.-Zeitg. **15**, 537—538. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 37—45.

Kapuzinerkresse nicht, wie Hofmann[1]) angenommen, Benzylcyanid, sondern *Benzylsenföl* ist. Außer diesem in Gestalt eines Glucosids in der Kapuzinerkresse vorhandenen Senföle enthält dieselbe noch ein durch A. aus seiner wäss. Lsg. fällbares Enzym, welches vielleicht mit dem *Myrosin* des Senfes identisch ist und beim Kochen in wäss. Lsg. zerstört wird. Das Vorhandensein von Myrosin und von Senfölen in Gestalt von Glucosiden konnte Vf. auf diese Weise noch in den Blättern von Cochlearia officinalis (Isobutylsenföl), in der Wurzel von Reseda odorata (Phenyläthylsenföl), in der Wurzel von Cochlearia Armoracia (Allylsenföl), in dem Öl von Lepidium sativum (Benzylsenföl) und ferner auch in den Wurzeln von Sisymbrium Alliaria und Isatis tinctoria, in den Blättern von Cardamine pratensis, in den Samen von Raphanus sativus niger, von Raphanus sativus radicula und von verschiedenen Brassicavarietäten nachweisen. *Wl.*

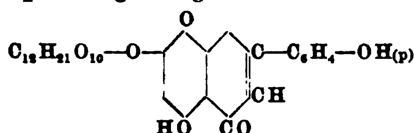
Emil Votoček. Über die Zuckerbestandteile einiger Glucoside[2]). — Vf. versuchte bei einer Anzahl von *Glucosiden* durch Dest. derselben mit HCl die Gruppe zu bestimmen, zu welcher der jeweilig in Frage kommende *Glucosidenzucker* gehört. Hierbei lieferten *Äsculin*, *Arbutin*, *Apiin*, *Gratiolin*, *Jalasin*, *Ononin*, *Phloridzin*, *Syringin* kein Furol oder Methylfurol. *Cyklamin* und *Japonin* gaben mehr oder minder geringe Mengen davon. Es ist aber zweifelhaft, ob die gefundenen Furolmengen auf einen leicht Furol liefernden Zucker oder auf Verunreinigungen dieser Glucoside zurückzuführen sind. *Chinovin*, *Hesperidin*, *Convolvulin*, *Solanin* und *Xanthorhamnin* gaben bei der Dest. mit HCl solche Mengen von Furol und Methylfurol, daß auf das Vorhandensein von *Methylpentosen* in denselben zu schließen ist. *Wl.*

C. Hartwich und E. Dünnenberger. Über eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde und über Alcornocorinden im allgemeinen[3]). — Vff. wiesen darauf hin, daß eine von der Firma E. H. Worlée u. Co. in Hamburg aus Venezuela importierte, sogenannte *Jaborandirinde* in Wirklichkeit eine in die Gruppe der *Alcornoco*rinden gehörige Leguminosenrinde darstellt. Dieselbe ist absolut frei von Alkaloiden, enthält dagegen einen Gerbstoff in Gestalt eines orangegelben, amorphen Pulvers, welcher unter die Protocatechutannoide zu gehören und außerdem *glucosidischen Charakter* zu besitzen scheint. Bei der Untersuchung verschiedener *Alcornocorinden*, Cortex Alcornoco, Cortex Bowdichiae majoris, Cortex Sebipirae, Cortex Sicupirae und Cortex Alcornoco Jamaicensis wurde nur aus Cortex Alcornoco *Alcornin* erhalten, welches von den Vffn. als ein phytosterinartiger, aromatischer A. charakterisiert und deshalb *Alcornol* benannt wird. *Alcornol*, $C_{22}H_{34}O$, l. in absolutem A., Eisessig, sll. in Ä., P. Ä., Bzl., Chlf., Smp. 205°; $[\alpha]_D = + 33{,}83°$. Cortex Bowdichiae majoris lieferte dagegen kein Alcornol, sondern einen phenolartigen Körper, Cortex Sebipirae ein Alkaloid in schönen, farblosen Kristallen, Cortex Sicupirae ebenfalls einen alkaloidartigen Körper und Cortex Alcornoco Jamaicensis kein Alkaloid. Letztere erwies sich als eine den Erythrophloeumrinden höchst nahestehende Droge. *Wl.*

---

[1]) Ber. 7, 518; siehe auch Gadamer, Arch. Pharm. 237, 111 u. 507; Ber. 32, 2355; JB. f. 1899, S. 2053. — [2]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 24, 239—248; Ref. Chem. Centr. 71, I, 816. — [3]) Arch. Pharm. 238, 341—352.

E. Vongerichten. Über Apiin [1]). — Vf. wies die Richtigkeit der von ihm für das *Apiin* vorgeschlagenen Konstitutionsformel:



dadurch nach, daß er zeigte, daß das Apiin bei der Methylierung im wesentlichen Apigeninmonomethyläther liefert, der sich durch KOH in Phloroglucin und Anissäure spalten läßt. Dieses Methylapigenin ist daher nicht im Phloroglucin, sondern im Phenolrest methyliert, es ist *1,3-Dioxy-4'-methoxyflavon.* In dem Apiin sind also zwei freie Hydroxyle enthalten, die in verschiedenen Kernen stehen und von denen das eine im Phloroglucinrest in Orthostellung zur Carboxylgruppe sich befindet. Als Nebenprod. bei der Methylierung des Apiins erhält man ein neues *Glucosid*, die Glucoseverb. eines *1,4'-Dimethoxy-3-oxyflavons.* Schließlich wies Vf. noch darauf hin, daß außer dem Apiol und dem Apigenin noch eine große Anzahl von Glucosiden, so Quercitrin, Xanthorhamnin, Fustin, Rutin, Naringin, Hesperidin, Äsculin, Daphnin, Fraxin, Iridin, Coniferin, Phloridzin das Kohlenstoffskelett —C_6—C_3 gemeinsam haben. Andere Glucoside, wie Saligenin, Populin, liefern Spaltungsprodd., welche sich von Körpern mit der Gruppe —C_6—C_3 ableiten lassen. Es liegt daher nahe, auf Grund dieser gemeinschaftlichen Gruppe einen genetischen Zusammenhang aller dieser Körper anzunehmen. *Apiinmethyläther*, $C_{28}H_{32}O_{15}.H_2O$, weiße, derbe, kleine Nadeln, ll. in sd. A., färbt sich mit Na_2CO_3 intensiv gelb, ohne sich zu lösen, löst sich in NaOH, ist unl. in NH_3, red. Fehlingsche Lsg. nicht. *Apigeninmethyläther*, $C_{16}H_{12}O_5$, durch Kochen des Apiinmethyläthers mit verd. HCl, aus kleinen Nadeln bestehende, gelblich gefärbte Warzen aus A., Smp. 256 bis 257°. *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, weiße Nadeln, ll. in Bzl., schwerer in A., Smp. 198 bis 200°. *Glucoseverb. eines Apigenindimethyläthers*, $C_6H_{11}O_5$—O—$C_6H_2(OCH_3)$(—O—,—CO—)C_2H—C_6H_4—OCH_3, schöne weiße Nadeln, schwer l. in verd. A., Smp. 255°; spaltet sich mit HCl in Apigenindimethyläther und eine Fehlingsche Lsg. red. Zuckerart. *Apigenindimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_5$, kleine Nadeln aus verd. A., Smp. 264°. *Acetylverb.*, Smp. 204°. *Wt.*

Arthur George Perkin. Apiin und Apigenin. Teil II. Notiz über Vitexin [2]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen über das *Apiin* und das *Apigenin* [3]) studierte Vf. das Verhalten des letzteren gegen HNO_3, wobei es sich ergab, daß das *Vitexin* in nahen Beziehungen zu dem *Apigenin* steht, da es nicht allein die gleichen Zers.-Prodd. wie dieses gibt, sondern auch mit HNO_3 eine Verb. liefert, welche die Zus. des *Tetranitroapigenins* besitzt. Vf. sieht daher dasselbe als ein sehr beständiges Glucosid des Apigenins von der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$ an. *Mononitroapigenin*, $C_{15}H_9O_5(NO_2)$, durch Kochen mit verd. HNO_3, orangegelbe, prismatische Nadeln, Smp. 302° unter Zers. Daneben entsteht als Zers.-Prod. *m-Dinitro-p-hydroxybenzoësäure*, farblose Blättchen, Smp. 235 bis

---

[1]) Ber. 33, 2904—2909. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 416—423. — [3]) Daselbst 71, 805; 73, 666; JB. f. 1897, S. 2289; f. 1898, S. 2139.

236°. *Trinitroapigenin* (a), $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$, mit HNO_3, glänzende, gelbe Nadeln, Smp. 296° unter Zers. *Trin* mit HNO_3, D. 1,54, glänzende, orangegelbe Blättchen, Sı unter Zers. *Tetranitroapigenin,* $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$, mit eine HNO_3, D. 1,54, und H_2SO_4, fast farblose, an der Luft färbende Nadeln, Smp. 243 bis 244° unter Zers. Das *Api* des Apigenins, wird durch HNO_3 nicht in Mononitroap unter Abspaltung von 1 Mol. Glucose in die Mononitrove Glucosids des Apigenins übergeführt, welches vom Vf. *Ap* wird. *Mononitroapigetrin,* $C_{15}H_9O_5(NO_2)$, hellgelbes, kristal Smp. 254 bis 255°. Das *Apigetrin* unterscheidet sich vo dadurch, daß es nur einen Glucoserest enthält.

E. Vongerichten. Über Luteolinmethyläther als Sp eines neuen Glucosids der Petersilie [1]). — Vf. wies na Stengeln und in dem Kraut der Petersilie neben dem zweites Glucosid enthalten ist, welches als *Oxyapiinmethyl* werden muß. Dasselbe in reinem Zustande zu isolieren Das Spaltungsprod. desselben enthält den Brenzkatechin sich von dem Luteolin ab, es ist *Luteolinmethyläther.* Ders fraktionierte Kristallisation der aus dem Glucosidgemen Spaltungsprodd. aus A. von dem Apigenin getrennt. Durch lierung wird er in *Trimethylluteolin* und dessen *Acetyl* unter Abspaltung einer Methylgruppe in *Luteolin* überge Apiin, so geht auch der Oxyapiinmethyläther unter Abspal Glucose in das Methylluteolin über. *Apiin* hat die Formel und nicht $C_{27}H_{32}O_{16}$, da es bei 100 bis 120° 1 Mol. W. a *methyläther,* $C_{16}H_{12}O_6$, kleine Nadeln, Smp. 250°. *Triacet* $(C_2H_3O)_3$, farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln a Smp. 195°. *Tribenzoylverb.,* $C_{16}H_9O_6(C_7H_5O)_3$, feine N in A., leichter l. in Bzl., Smp. 235°. *Luteolintrimethyl* bis 189°. *Acetyltrimethylluteolin,* konzentrisch gruppierte Smp. 174 bis 175°. *Luteolin,* $C_{15}H_{10}O_6$, gelbliche, konzentr kleine Nadeln, Smp. 326 bis 328°. *Tetraacetylverb.,* C_{23} lange Nadeln, Smp. 220 bis 222°. *Tetrabenzoylverb.,* lockere masse aus Bzl., Smp. 200°.

S. E. Boorsma. Curangin, das Glucosid von Curang — In Vervollständigung seiner Untersuchungen über teilt Vf. mit, daß dem *Curangaegenin* die Formel C_{30} Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. wirkt nicht oder nur sehr wenig toxisch.

Dioscoride Vitali. Über die Bestandteile der Dig chemisch-toxikologischen Nachweis [4]). — Vf. versuchte, den Nachweis von *Digitalis* in gerichtlich-chemischen F *Digitonin* und *Digitalin* in mit Digitalis vergiftetem F von anderen Forschern entdeckten Reagenzien zu erke aber nur mit dem *Digitoxin* gelang. Dasselbe wird d

---

[1]) Ber. 33, 2334—2342. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 1 Chem. Centr. 71, I, 298. — [3]) Chem. Centr. 70, II, 1125; JB. f. [4]) Boll. chim. farm. 39, 597—602; Ref. Chem. Centr. 71, II,

wäss. A. entzogen, das alkoh. Extrakt nach dem Eindampfen mit Bleiacetat und dann mit Na_2SO_4 behandelt, filtriert, das Filtrat mit NH_3 versetzt, mit Chlf. ausgeschüttelt und aus der Chlf.-Lsg. das *Digitoxin* mit der 20fachen Menge eines Gemisches von 1 Tl. Ä. und 7 Tln. P.Ä. ausgefällt. Nach weiterer Reinigung mit A. und Ä. gibt das *Digitoxin* dann sehr schön die Rkk. von Keller und von Kiliani. *Wt.*

Schlagdenhauffen und Reeb. Notiz über ein neues, aus den Samen des zur Familie der Cruciferen gehörenden Erysimum gewonnenes Glucosid [1]). — Vff. isolierten aus den Samen von Erysimum aureum ein von ihnen ***Erysimin*** genanntes Glucosid von der Formel $C_4H_7O_2$ in Gestalt eines amorphen, hellgelben, etwas hygroskopischen Pulvers, l. in W. und A., unl. in P.Ä., Chlf., Bzl., CS_2, Smp. 190°. Die physiologische Untersuchung ergab, daß es ein starkes Herzgift ist. *Wt.*

R. Reich. Über Filixgerbsäure [2]). — Die vom Vf. aus dem Extractum Filix maris spirituosum spissum gewonnene *Filixgerbsäure* hat die Formel $C_{82}H_{76}N_2O_{38}$. Sie stellt ein rotbraunes bis hell zimtbraunes Pulver dar, fast unl. in kaltem W., Ä., Bzl., Chlf., P.Ä., CS_2, etwas l. in sd. W., ll. in verd. A., wl. in Essigsäure, Essigäther. Ihre Lsg. reagiert nur schwach sauer, gibt mit $FeCl_3$ eine moosgrüne, auf Zusatz von Na_2CO_3 in Violett und schließlich in Rot übergehende Färbung. Leim-Eiweiß- und Gelatinelsgg. werden milchig gefällt. Mit Strychninnitrat, Chininsulfat, Pyridinchlorid entstehen schmutzig weiße Niederschläge, Ag-Salze in ammoniakalischer Lsg. und Fehlingsche Lsg. werden nach längerem Kochen unvollständig red. In NH_3, Alkalien und Alkalicarbonaten löst sich die *Filixgerbsäure* mit dunkelbraunroter Farbe, mit Br-W. gibt sie, zum Unterschied von Gallussäurederivaten, einen orangegelben Niederschlag, und beim Erwärmen mit Mineralsäuren findet unter Bildung eines schwer l. ziegelroten Körpers eine Abspaltung von Zucker statt. *Ba-Salz*, $C_{82}H_{70}Ba_3N_2O_{38}$, amorphes Pulver. *Ca-Salz*, ebenfalls amorphes Pulver. *Mg-Salz*, dunkelviolettrotes, amorphes Pulver. *Tribenzoylverb.*, $C_{82}H_{73}N_2O_{38}(C_6H_5CO)_3$, fleischfarbenes Pulver, fast unl. in W., A., P.Ä., CS_2, Chlf., Bzl., schwer l. in Methylalkohol, etwas leichter in w. Eisessig und Aceton. *Br-Verb.*, $C_{82}H_{64}Br_{12}N_2O_{38}$, orangerotes Pulver, schwer l. in kaltem W., ll. in sd. W., A., wl. in Eisessig, unl. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine schwarzgrüne Färbung. *Cl-Verb.*, $C_{76}H_{48}Cl_{12}N_2O_{30}$, amorphes, orangegelbes Pulver, ll. in Weingeist, Methylalkohol, wl. in W., unl. in Ä., P.Ä., Bzl., Chlf., CS_2. Bei der Zers. der Filixgerbsäure mit alkoh. HCl wird ein Zuckerrest in derselben gegen eine Äthylgruppe ausgetauscht, bzw. das Filixgerbsäureglucosid in einen Filixgerbsäure-Äthyläther übergeführt, welcher dann noch 1 Mol. W. verliert. *Äthylätherverb.*, $C_{78}H_{64}N_2O_{30}$, lebhaft rot gefärbtes Pulver, ziemlich ll. in Weingeist, Methylalkohol, sehr wl. in W., unl. in Ä., P.Ä., CS_2, Chlf., Bzl. *Mg-Salz*, $C_{78}H_{58}Mg_3N_2O_{30}$, dunkelviolettes, amorphes Pulver. *Ca-Salz*, amorphes Pulver. Die Äthylätherverb. gibt die gleiche Cl-Verb. wie die Filixgerbsäure selbst, ein Beweis, daß bei der Chlorierung der letzteren mit alkoh. HCl Zuckerabspaltung stattfindet. Als Spaltungsprodd. der Filixgerbsäure mit Alkalien konnte neben Spuren von Essig-

[1]) Compt. rend. 131, 753—755. — [2]) Arch. Pharm. 238, 648—671.

säure nur das Auftreten von Phloroglucin und Protocate
gewiesen werden.

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die I
Gentiopikrins, des Glucosids der frischen Enzianwurzel
lierten das zuerst von Kromayer [2]) entdeckte *Gentiopikrin*
Enzianwurzeln durch Extraktion derselben mit sd. A. D
reinem Zustande ein spez. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D$

B. Hafner. Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succ
— Die bisher üblichen Methoden zur Glycyrrhizinbest
deshalb keine zuverlässigen Resultate, weil der Succus
nicht vollständig aufgeschlossen wird und die zur Wäg
Glycyrrhizinsäure nicht hinreichend rein ist, sowie die zu
der Fällung nötige Wassermenge wegen der Löslichkeit d
Verluste zur Folge hat. Vf. führt deshalb die Methode in f
aus. 10 g des grob gepulverten Succus werden mit 200 cc
übergossen und bleiben nach Zusatz von 25 ccm n-H_2SO_4
Umschütteln einige Stunden stehen. Durch schwaches
die Extraktion beschleunigt. Man filtriert vom unl. Rüc
wäscht mit A. nach, solange das Filtrat noch gefärbt e
Filtrat fügt man 100 ccm W. und NH_3 bis zur alkalisch
den A., säuert die klare Fl. mit H_2SO_4 an, sammelt die aus
rhizinsäure, wäscht mit 2- bis 3%iger H_2SO_4 nach, trockn
erschöpft mit Aceton, gibt zur Acetonlsg. mit W. angeschl
und entfernt vorsichtig auf dem Wasserbade das Aceton.
übergießt man allmählich mit 200 ccm heißem W., erhitzt a
bade, gießt die klare Lsg. des glycyrrhizinsauren Baryum
den Rückstand noch etwa zweimal mit heißem W., füllt a
läßt etwa mitgerissenes $BaCO_3$ absitzen, entnimmt 100
Fl., dampft ab und trocknet das Ba-Salz bei 100°. Die
fundenen glycyrrhizinsauren Ba, mit 0,8153 bzw. 0,830
gibt die Menge der Glycyrrhizinsäure bzw. des primäre
Man kann auch das getrocknete Ba-Salz mit H_2SO_4 abra
dem $BaSO_4$ die Glycyrrhizinsäure berechnen.

B. Hafner. Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succ
— Im Anschluß an seine früher schon beschriebene Bestim
hat Vf. noch einige bis dahin unerledigt gebliebene Frage
zu beantworten gesucht. Zunächst handelte es sich um die
der Frage, in welcher Form die *Glycyrrhizinsäure* durch
wird. Der Versuch lehrte, daß die genannte Säure mit H_2S
in wäss. Lsg. eingeht, sondern daß dieselbe in reinem de
in H_2SO_4-haltigem W. aber unl. ist. Bei der zweiten Fr
beantworten sucht, handelt es sich darum, ob das du
H_2SO_4-Aufschluß des Succus erlangte Maximum an Gl
im Vergleich zu anderen Methoden auch dann noch b
wenn der durch das Auswaschen der gefällten Säure mit
Fehler entsprechend aufgehoben wird. Der Versuch erga

---

[1]) Compt. rend. **131**, 113—115; J. Pharm. Chim. [6] 1
[2]) Arch. Pharm. [2] **110**, 27. — [3]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ve
572—575, 588—591, 612—615. — [4]) Daselbst **38**, 241—244, 7

reinste Glycyrrhizinsäure aus dem alkoh. H_2SO_4-Aufschluß, verbunden mit der Acetonreinigung, erhält, und daß eine Reinigung der gefällten Säure unbedingt notwendig ist. Eine Anzahl der bekanntesten Succusarten hat Vf. schließlich auf ihren Glycyrrhizingehalt geprüft und die dabei gewonnenen Resultate tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

B. Hafner. Über die Prüfung von Succus liquiritiae [1]). — Bei der Prüfung von Succus liquiritiae handelt es sich außer der Glycyrrhizinsäurebestimmung auch noch um die Bestimmung des Aschengehalts, sowie des Prozentgehalts an wasserl. und wasserunl. Prodd. Der Wassergehalt dürfte nach Vf. auf 18 Proz. zulässigen Maximalgehalt zu erhöhen ein, das Minimum der Asche betrage, auf wasserfreie Substanz bezogen, Proz., das Maximum 8 Proz. Für die Grenze der wasserunl. Stoffe chlägt Vf. 25 Proz. vor. Zum Schluß gibt Vf. den eingeschlagenen Weg n, den er bei Prüfung und Beurteilung von Handelsuccussorten gewählt st. Außer Wassergehalt und Aschengehalt wurden noch eventuelle Verreinigungen (Cu, Pb, Zn) bestimmt, sowie das Verhältnis von wasserl. d wasserunl. Stoffen. Bei wasserunl. Stoffen wurde auf Verunreinigungen e Mehl, Stärke usw. untersucht. Das Maximum der alkoholunl. Subnz des Succus soll 30 Proz. betragen. Als solche Verunreinigungen nmen Dextrin, Gummi, Gelatine in Betracht. Auf wasserfreien Succus ogen, soll das Minimum der Gesamt-Glycyrrhizinsäure 7 Proz. auschen. *Tr.*

Jules Amann. Fortschaffung des Indicans durch Transpiration [2]). Vf. beobachtete, daß blaue Flecke in der Wäsche eines Kranken von go herrührten, der von im Harn enthaltenen *Indican* stammte und t völlig durch die Niere ausgeschieden werden konnte, infolgedessen h die Haut entfernt wurde. *Tr.*

S. Hoogewerff und H. Ter Meulen. Beitrag zur Kenntnis des ans [3]). — Vff. haben aus *Polygonum tinctorum* und *Indigofera leptoia* das *Indican* in reinem Zusande erhalten, indem sie das Filtrat lätterauszugs mit Barytwasser behandelten, das Filtrat des hierbei henden Niederschlages nach Beseitigung des überschüssigen Baryts ockne dampften. Der Rückstand, mit A. und Ä. behandelt, filtriert, ingedunstet, liefert aus wäss. Lsg. beim Eindunsten über H_2SO_4 *Indican*. Die Ausbeute ist sehr gering. — *Indican*, $C_{14}H_{17}NO_6$ $_2O$, Smp. 51°, kleine rhombische Kristalle, verliert H_2O über H_2SO_4, frei, Smp. 100 bis 102°, nimmt an der Luft wieder W. auf; h l. in W., Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, sehr wl. in Ä., lf.; auf dem Pt-Blech oder im Reagenzglas erhitzt, gibt es purpurne und blaues Sublimat, ähnlich dem Indigotin; red. nicht Fehe Lsg. Die wäss. Lsg. liefert an der Anode Indigotin; die Lsg. ıks, dagegen beim Erhitzen mit HCl und Entfernen von Indigotin xydation rechts. Beim Durchleiten von Luft durch die vorher erhitzte wäss. Lsg. unter Zusatz von etwas $FeCl_3$ bilden sich *Indigo* nach der Gleichung: $2\,C_{14}H_{17}NO_6 + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2$ $[_{12}O_6$ oder nach: $C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7NO$;

eitschr. österr. Apoth.-Ver. 38, 911—916, 956—959. — [2]) Schweiz. hr. Chem. Pharm. 38, 225—226. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 72.

$2\,C_8H_7NO + O_2 = 2\,H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2$. Indican aus *Polygonum* und Indigofera scheinen identisch zu sein. Schm.

J. J. Hazewinkel. Das Indican, dessen Spaltung (Indoxyl und Dextrose), das dabei wirkende Enzym (Analogon des Emulsins [1]). — Vf. schied aus den Blättern von Indigofera leptostachya ein zum Unterschied von dem Emulsin von ihm *Indimulsin* genanntes Enzym in der Weise ab, daß die Blätter mit starkem A. zerstoßen, die Fl. abgepreßt und der Rückstand getrocknet wurde. Unter dem Einflusse dieses Indimulsins wird das ebenfalls in den Blättern von Indigofera leptostachya enthaltene *Indican* in Dextrose und *Indoxyl* gespalten, welch letzteres dann weiter zu Indigo oxydiert wird. Indigweiß tritt bei dieser Spaltung nicht auf. Wl.

Edward Schunck. Neue Untersuchungen über Indican [2]). — Vf. hat sein amorphes *Indican* mit dem kristallisierten von Hoogewerff und Ter Meulen verglichen. In der Annahme, daß beide Verbb. verschieden sind, bezeichnet er seine als *α-Indican*, die kristallisierte als *β-Indican*. Beide unterscheiden sich durch folgende Rkk.: beide sind l. in W., A. und Ä. Die Lsgg. des *α-Indicans* werden durch Alkali gelb gefärbt und durch Bleiacetat gelb gefällt, während die des *β-Indicans* weiß bleiben. Bei der Einw. starker Säuren in Ggw. eines schwachen Oxydationsmittels gibt *α-Indican* Indigoblau, Indigorot und einen mit Glucose nicht identischen Körper, während *β-Indican* bei der Einw. von Säure und $FeCl_3$ nur in Indigoblau und Glucose zerfällt. Durch Alkalien wird das *α-Indican* in der Wärme derart verändert, daß es bei der Behandlung mit Säuren kein Indigoblau, sondern Indigorot gibt, während *β-Indican* nach Hoogewerff und Ter Meulen von Alkalien nicht angegriffen wird. Vf. faßt das *β-Indican* von Hoogewerff und Ter Meulen hiernach als ein Umwandlungsprod. des *α-Indicans* auf. Wl.

Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry. Die Natur und der Ursprung des Giftes von Lotus arabicus [3]). — Der eine kleine, wickenähnliche Leguminosenpflanze darstellende und in Ägypten und Nordafrika verbreitete *Lotus arabicus* enthält ein *Lotusin* genanntes, gelbes, kristallinisches Glucosid von der Formel $C_{22}H_{19}NO_{10}$, welches bei dem Zerquetschen der Pflanze mit W. unter dem Einflusse eines *Lotase* genannten, ebenfalls in der Pflanze vorhandenen Enzyms in Dextrose, HCN, und einen *Lotoflavin* genannten, neuen gelben Farbstoff von der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zerfällt. Diese Hydrolyse erfolgt nach der Gleichung: $C_{22}H_{19}NO_{10} + 2\,H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + HCN + C_6H_{12}O_6$; sie wird auch durch verd. Säuren und sehr langsam durch Emulsin und Diastase bewirkt. Die *Lotase* scheint von allen bis jetzt bekannten Enzymen verschieden zu sein, sie wirkt auf Amygdalin nur sehr schwach ein und verliert in Berührung mit A. ihre Wirksamkeit sehr rasch. Das *Lotoflavin* gehört zu der Klasse der phenylierten Pheno-γ-pyrone und ist ein mit dem Luteolin, dem gelben Farbstoff von Reseda luteola, und mit dem Fisetin, dem gelben Farbstoff von Rhus cotinus, isomeres Dioxychrysin. Wl.

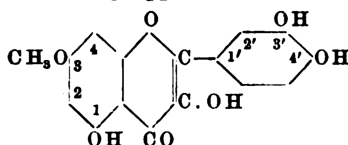
Franz v. Hemmelmayr. Über das Ononin (vorläufige Mitteilung [4]). — Nach den Angaben von Hlasiwetz [5]) zerfällt das *Ononin* beim Kochen

[1]) Chemikerzeit. 24, 409—411. — [2]) Chem. News 82, 176—177. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 67, 224—226. — [4]) Ber. 33, 3538—3540. — [5]) J. pr. Chem. 65, 419; vgl. JB. f. 1855, S. 713.

Barytwasser in Ameisensäure und *Onospin* und dieses letztere beim zen mit verd. Säuren in Zucker und einen bei 120° schm., als *Ononetin* chneten Körper. Vf. fand den Smp. des bei der Zers. des Ononins Barytwasser erhaltenen *Onospins* zu 172° und die Formel desselben $_8H_{32}O_{12}$. Bei der Zers. des Onospins mit verd. Säuren erhielt Vf. Prodd., einen in blendend weißen, stark glänzenden Nadeln vom 122° kristallisierenden Körper und einen entweder lange, flache, 55 bis 157° schm. Nadeln oder blendend weiße, bei 158 bis 160° Blättchen darstellenden Körper. Letzterer hat die gleiche Zus. wie *Ononetin* von Hlasiwetz. Hiernach handelt es sich also bei dem Vf. aus dem Onospin gewonnenen Prod. um ein Gemisch isomerer er. Die Spaltung des Onospins erfolgt wahrscheinlich nach der nung: $C_{28}H_{32}O_{12} = C_{22}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6$, wonach die für das Onon-gefundene Formel $C_{11}H_{10}O_3$ mindestens zu verdoppeln ist. *Wt.*

A. P. N. Franchimont. Das Plumierid und seine Identität mit Agoniadin (II. Mitteilung [1]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen das *Plumierid* [2]) wies Vf. nach, daß dasselbe eine Methoxylgruppe lt und den *Methylester der Plumieridsäure* darstellt. Er gibt für lbe die Formel $C_{21}H_{26}O_{12}$ und für die *Plumieridsäure* die Formel $_{24}O_{12}$ an. Vf. zeigte ferner, daß das *Plumierid* ein wahres *Glucosid* ndem 1 Mol. desselben 1 Mol. d-Glucose abspaltet. Das andere ngsprod. konnte Vf. noch nicht fassen. Schließlich wies er noch die tät des *Plumierids* mit dem *Agoniadin* nach, weshalb er vorschlägt, tzteren Namen aus der chemischen Literatur zu streichen. *Wt.*

A. G. Perkin und J. R. Allison. Rhamnazin und Rhamnetin [3]). — *nazin* (Quercetindimethyläther), *Rhamnetin* (Quercetinmonomethyl- und *Quercetintetramethyläther* lassen sich in ein und dasselbe Phloro-derivat spalten, das in jedem Falle durch seine Diazobenzolverb. azobenzolphloroglucinolmonomethyläther, Smp. 251 bis 252°, identi- wurde. Daraus folgt die Konstitution von Rhamnazin als Methoxy-netin mit der Methoxylgruppe in 3-Stellung:



Schm.

A. Tschirch und B. Polacco. Über die Früchte von Rhamnus rtica [4]). — Nach den Untersuchungen der Vff. enthalten die Früchte *Rhamnus cathartica* zwei, *Rhamnocitrin* und *Rhamnolutin* genannte, Farbstoffe in größerer Menge, ferner *Rhamnochrysin*, *Emodin*, einen rend wirkenden Bestandteil, einen amorphen Zucker, Pectin und iartige Substanzen, Bitterstoffe, Chlorophyll, Fette und einen unter pidermis in mehreren Zellen vorkommenden violetten Farbstoff, chemische Zus. noch nicht aufgeklärt ist. Das bei der Hydrolyse äss. Auszuges erhaltene Spaltungsprod., *β-Rhamnocitrin*, berechtigt n Schlusse, daß in den Früchten von Rhamnus cathartica andere

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 350—359. — [2]) Daselbst 18, 334; JB. , S. 2096. — [3]) Chem. News 82, 264. — [4]) Arch. Pharm. 238, 459—477.

Glucoside vorhanden sein müssen als wie in den Beere
Rhamnusarten. *Rhamnocitrin*, $C_{13}H_{10}O_5$, prachtvolle goldg
aus A., unl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., etwas l. in Aceto
l. in Alkalien und NH_3, löst sich in konz. H_2SO_4 mit pra
grüner Fluorescenz, gibt in alkoh. Lsg. mit Kupferace
braunen, mit Bleiacetat einen orangefarbenen, mit Bar
schmutzig grünen Niederschlag, mit $FeCl_3$ eine tief g
Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. *Triacet*
$(C_2H_3O)_3$, weiße Nädelchen aus A., Smp. 199 bis 200°.
$C_{15}H_{10}O_6$, aus winzig kleinen Nadeln zusammengesetzte
in W., Bzl., Toluol, wl. in Chlf., ll. in A., Ä., Aceton, lö
H_2SO_4 mit starker meergrüner Fluorescenz, gibt mit HNC
mit $FeCl_3$ eine schwarzgrüne Färbung, mit Kupferacetat e
grünen, mit Bleiacetat einen orangeroten und mit Ba(OH)
gelben Niederschlag und red. Fehlingsche sowie ammonia
lsg. *Acetylverb.*, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$, seideglänzende, weiße
Smp. 182 bis 183°. *Rhamnochrysin*, $C_{13}H_{12}O_7$, orangegelbe
Smp. 225 bis 226°, ist wahrscheinlich ein Oxydationspro
citrins. *β-Rhamnocitrin*, $C_{13}H_{10}O_5$, gelbes Pulver, unl. in
Chlf., schm. über 260°. *Acetylverb.*, $C_{13}H_8O_5(C_2H_3O)_2$, schön
aus A., Smp. 190 bis 191°. *Rhamnoemodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, orang
l. in A. mit tief gelber, in Alkalien mit roter Farbe, Sm
Rhamnonigrin, gibt, wie Alonigrin, beim Kochen mit HN
säure, beim Kochen mit alkoh. KOH Emodin.

Arnold Voswinkel. Über Salicin und seine Spal
Saliretin wird in der Literatur ein harzartiges Prod. b
beim Erhitzen einer Salicinlsg. mit verd. Säuren entsteht
verschiedene Formeln angegeben sind. Wenn schon di
Formeln gegen den einheitlichen Charakter des Salici
haben auch entsprechende Versuche des Vfs. erkennen
Saliretin nicht das einzige Verharzungsprod. des Saligen
daß auch noch eine Verb., für welche Vf. den Namen
wählt, entsteht. Diese genannte Verb. red. außerordent
lingsche Lsg., gibt kein Osazon und ist unl. in NaOH. G
die Verb. durch Fällen mit Ä. aus alkoh. Lsg. Sie bild
Flocken, die nach dem Trocknen ein nahezu weißes,
bilden.

Hooper Albert Dickinson Jowett. Ein neue
Weidenrinde[2]). — Vf. fand bei der Untersuchung d
schwarzen Weide, daß dieselbe als Glucosid nicht Salici
neue, von ihm als *Salinigrin* bezeichnete Verb. enthielt
die Formel $C_{13}H_{16}O_7$, kristallisiert aus A. in Nadeln, lö
in 52,2 Tln. W. und 218,2 Tln. A., ist fast unl. in Ä.,
195° (korr.), zeigt ein spez. Drehungsvermögen von [α]
spaltet sich beim Kochen mit verd. Säuren in Glucose u
aldehyd. Zum Unterschied von dem Salicin gibt sie mi
Farbenrk.

---

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 10, 31—36. — [2]) Ch
707—712.

A. Tschirch und E. Hiepe. Beiträge zur Kenntnis der Senna [1]). — Vff. isolierten aus dem wäss. Auszuge der Sennesblätter einen *Körper* $C_{14}H_{10}O_5$, l. in A., der in der Senna nicht vorgebildet zu sein, sondern sich erst bei der Perkolation derselben mit W. abzuspalten scheint. Aus dem *Anthraglucosennin* schieden sie folgende Körper ab: Sennaemodin, Sennachrysophansäure und Glucosennin aus dem in Ä. l. Teil, Sennaisoemodin und Sennarhamnetin aus dem in Aceton l. Teil und Sennanigrin aus dem unl. Teil. *Sennaemodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, feine, orangerote Nadeln, unl. in P.Ä., Smp. 223 bis 224°. *Triacetylverb.*, $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, hellgelbe Nadeln, Smp. 170°. *Sennachrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$, schöne, gelbe, glänzende Blättchen, Smp. 171 bis 172°. *Glucosennin*, $C_{22}H_{18}O_8$, kleine, körnige, bei 260° noch nicht schm. Kristalle aus A. *Sennaisoemodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, rotbraunes Pulver, ll. in P.Ä. *Sennarhamnetin*, gelbbraune, bei 260° noch nicht schm. Flocken, ll. in Aceton, schwer l. in Ä. und A. *Sennanigrin*, schwarzes Pulver, liefert beim Behandeln mit alkoh. KOH sowohl Sennaemodin als auch Sennachrysophansäure. *Cathartinsäure*, aus den Sennesblättern nach dem Verfahren von Gensz, braunes Pulver, l. in sd. W., etwas l. in A., unl. in Ä., Bzl., Toluol. Schließlich beschreiben Vff. noch ein Verfahren zur Wertbestimmung der Senna, besonders in Bezug auf ihren Gehalt an Körpern, die die Oxymethylanthrachinonrk. geben. *Wt.*

Schnell. Die Vermehrung des Solaningehalts in Kartoffeln [2]). — Durch diese Arbeit wird gezeigt, daß die Solaninbildung in den Kartoffeln eine Folge der Einw. von Bakterien ist. *Tr.*

Richard Weil. Die Entstehung des Solanins in den Kartoffeln als Produkt bakterieller Einwirkung [3]). — Das Solanin ist ein Protoplasmagift, das sich unter normalen Verhältnissen in schwankenden, aber unschädigen Dosen in der Kartoffel vorfindet, dessen Menge aber unter Umständen in keimenden oder nicht ausgereiften Kartoffeln so ansteigen kann, daß es die Gesundheit des Menschen schwer schädigt. Vf. ist es gelungen, zwei Solaninbildner zu isolieren, die das glycosidische Alkaloid aus einem solaninfreien Kartoffelwasser zu bilden vermögen. Er hat diese Solaninbildner als Bacterium solaniferum non colorabile und Bact. sol. colorabile bezeichnet und in seiner Arbeit ihre Eigenschaften sowie Wirkungen beschrieben. *Tr.*

Franz Feist. Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophanthusglycoside [4]). — In dieser Arbeit wird der Unterschied zwischen Strophantin und *ψ*-Strophantin in chemischer und physiologischer Hinsicht festgelegt. *Tr.*

Franz Feist. Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophanthusglucoside (II. Abhandlung über Strophantin und Strophantidin [5]). — Vf. wies nach, daß in den Strophantussamen zwei verschiedene Strophanthusglucoside enthalten sind, das *Strophantin* und das *Pseudo(ψ)-Strophantin*. Während das *Strophantin* die Formel $C_{40}H_{66}O_{19}$ besitzt, hat *ψ-Strophantin* die Formel $C_{40}H_{60}O_{16}$. Das *Strophantin* unterscheidet sich danach um den Mehrgehalt von 3 Moll. W. von dem *ψ-Strophantin*.

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 427—449. — [2]) Apoth.-Zeitg. 15, 133—134. — [3]) Chem.-Zeitg. 45, 901. — [4]) Apoth.-Zeitg. 15, 469—470. — [5]) Ber. 33, ...9.

Beide Verbb. enthalten eine Methoxylgruppe. Während aber die des Strophantins sich nach der Hydrolyse in dem Kohlehydratspaltstück wiederfindet und das Strophantidin methoxylfrei ist, gehört diejenige des *ψ-Strophantins* der ψ-Strophantidinhälfte an. Bei der Hydrolyse liefert nämlich das Strophantin Strophantidin und Strophantobiose-Methyläther, das *ψ-Strophantin* dagegen ψ-Strophantidin und Saccharobiose. Hiernach wäre das ψ-Strophantidin, $C_{27}H_{37}O_6 . CH_3$: der Methyläther eines Körpers $C_{27}H_{38}O_6$, welcher um 1 O-Atom ärmer wäre als das Strophantidin $C_{27}H_{38}O_7$. Diese beiden Verbb. ständen also zueinander in dem Verhältnis wie X(−H,−OCH$_3$) zu X(−OH,−OH). Das *Strophantin* und *ψ-Strophantin* unterscheiden sich ferner noch durch ihre Smpp., ihr optisches Drehungsvermögen und durch ihre Farbrk. mit konz. H_2SO_4. Auch zeigt sich ein bedeutender Unterschied bei der Hydrolyse beider Körper mit Säuren. *Wl.*

Franz Feist. Strophantin und Strophantidin (III. Abhandlung[1]). — Vf. schlägt vor, das zuerst von Fraser[2]) beschriebene und aus den Samen der Strophanthus Kombé genannten Apocynaceenart gewonnene Prod. *Strophantin* zu benennen, während das von Arnaud[3]) und von Kohn und Kulisch[4]) beschriebene Glucosid, mit welchem das Strophantin Merck identisch ist, *Pseudostrophantin (ψ-Strophantin)* zu bezeichnen wäre. Das wasserfreie *Strophantin* hat die Formel $C_{40}H_{66}O_{19}$, es zerfällt bei der Hydrolyse mit $^1/_2$%iger HCl bei 70 bis 75° in *Strophantidin* und *Strophantobiose-Methyläther*. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Strophantidin in das Ba-Salz einer zweibasischen Säure, der *Strophantidinsäure*, über, welche sich in der Wärme in ein Isomeres des Strophantidins, das *Strophantidinsäurelacton*, umwandelt. Dieses letztere wird durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser unter Abspaltung von 2 Moll. W. in eine amorphe, gelbe Verb. übergeführt, welche *Anhydrostrophantidinsäurelacton* genannt wird. Die beiden Isomeren, *Strophantidin* und *Strophantidinsäurelacton*, liefern bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkoh. Lsg. dieselbe zweibasische Säure, welche beim Freiwerden aus ihren Salzen nur in Form von Anhydrosäuren, $C_{27}H_{40}O_{10}$, „*Strophantsäuremonhydrat*“ bzw. $C_{27}H_{38}O_9$, „*Strophantsäure*“, beständig ist. *Strophantin*, $C_{40}H_{66}O_{19} . 3H_2O$, feines, stark hygroskopisches Kristallmehl. $[\alpha]_D = +10{,}12°$, färbt sich mit konz. H_2SO_4 tief smaragdgrün, red. Fehlingsche Lsg. nicht. *Strophantidinhydrat*, $C_{27}H_{38}O_7 . 2H_2O$ bzw. $^1/_2 H_2O$, schöne, glänzende, nach Messungen von Riva dem monoklin-hemimorphen Kristallsystem angehörende Prismen aus Methylalkohol, ll. in A., Aceton, schwer l. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Ligroin, schm. bei 169 bis 170°, schäumt bei 176° auf, erstarrt beim Erkalten und schm. dann erst bei 232°, $[\alpha]_D = +45{,}45°$. *Wasserfreies Strophantidin*, $C_{27}H_{38}O_7$, farblose, glänzende Kristalle, Smp. 229,5 bis 230°, löst sich in konz. H_2SO_4 mit hellroter, in Grün übergehender Farbe. *Strophantidinsäurelacton*, $C_{27}H_{38}O_7$, atlasglänzende Schuppen aus absolutem A., Smp. 243°. *Anhydrostrophantidinsäurelacton*, $C_{27}H_{34}O_5$, gelbes Pulver, schm. mit 3 Moll. Kristallwasser bei 285°, mit 2 Moll. Kristallwasser bei 294° und zers. sich mit $^1/_2$ Mol.

[1]) Ber. 33, 2069—2090. — [2]) Pharm. J. 16, 109; 18, 6, 69; 19, 660; 20, 328. — [3]) Compt. rend. 107, 181, 1162; JB. f. 1888, S. 2365 u. 2378. — [4]) Ber. 31, 514; Monatsh. Chem. 19, 385; JB. f. 1898, S. 2195.

Kristallwasser, ohne zu schm., bei 345° (korr.). *Strophantsäure*, $C_{27}H_{38}O_9$, derbe Warzen, Smp. 257°. *Strophantsäuremonhydrat*, $C_{27}H_{40}O_{10}$, feine, atlasglänzende, wawellitartige Nadelbüschel, Smp. 190,7°. Die Salze leiten sich von einem Dihydrat der Strophantsäure ab. *Ag-Salz*, $C_{27}H_{40}O_{11}Ag_2 . H_2O$, weißer, in der Kälte lichtbeständiger, in sd. W. unter teilweiser Zers. ziemlich schwer l. Niederschlag. *Wt.*

Franz Feist. Über den Spaltzucker des Strophantins (Strophantin ınd Strophantidin. IV [1]). — Das bei der Hydrolyse des Strophantins neben 'em Strophantidin gewonnene Kohlehydrat von der Formel $C_{13}H_{24}O_{10}$ ıt als *Methylstrophantobiosid (Strophantobiose-Methyläther)* aufzufassen, . h. als ein Methyläther einer selbst nicht isolierten *Base* $C_{12}H_{22}O_{10}$, der *trophantobiose*, die aus einem Hexose- und einem Methylpentoserest auf- ›baut ist und demgemäß bei weitergehender Hydrolyse in Methylalkohol, ıe Hexose und eine Methylpentose zerfällt. Die hydrolytisch erzeugten annosen, aus denen sich das Methylstrophantobiosid aufbaut, sind sehr ıhrscheinlich *d-Mannose* und *Rhamnose*. *Strophantobiose-Methyläther*, $_3H_{24}O_{10}$, weißes Kristallpulver, Smp. 207°, gibt bei der Dest. mit H_2SO_4 ·thylfurfurol. *Wt.*

Brieger. Weitere Untersuchungen über Pfeilgifte [2]). — Vf. teilte ., daß das *Pfeilgift der Wagogo* (Deutsch-Ostafrika) von zwei Bäumen, der Kandelaber-Euphorbie und einem ihm unbekannten Baume, ge- ınen wird. Dieses *Wagogogift* erwies sich als identisch mit dem kambagift, und in seiner toxischen Wirkung stimmt das glycosidische der Afrikaner mit dem von Thoms aus Strophantus hispidus dar- ellten Strophantin überein. *Wt.*

Thomas Hill Easterfield und Bernard Cracroft Aston. Tutu. I [3]). — Vff. haben die drei Varietäten von Tutu: Coriaria ruscifolia, ymifolia und C. angustissima, untersucht und aus denselben neben ·säure, Gallussäure, Bernsteinsäure und anderen Säuren das *Glucosid* ı, $C_{17}H_{20}O_7$, isoliert. Dasselbe erwies sich als nicht identisch mit *Coriamyrtin*, für welches Vff. die Formel $C_{15}H_{18}O_5$ als die richtigere ımen. *Tutin*, farblose Kristalle, sll. in Aceton, schwer l. in Chlf., ı Bzl. und CS_2, verflüchtigt sich schon bei 120 bis 130°, Smp. 208)9° (unkorr.), $[\alpha]_D^{19} = +9{,}25°$. 100 g W. von 10° lösen 1,9 g, Ä. von 10° 1,5 g und 100 g A. von 16° 8,2 g Tutin. *Wt.*

Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

Léger. Über die Aloine aus Natalaloë [4]). — Vf. hat diese Unter- ɡ schon an anderem Orte [5]) mitgeteilt. *Wt.*

Léger. Über die Aloine aus Kapaloë [6]). — Vf. zeigte, daß die ein mit dem aus der Barbadosaloë gewonnenen Barbaloin iden- *Aloin* enthält. *Wt.*

ɩer. 33, 2091—2097. — [2]) Deutsch. med. Wochenschr. 26, Nr. 3; Ref. ntr. 71, I, 510. — [3]) Chem. News 82, 313. — [4]) Bull. soc. chim. [3] ·792. — [5]) JB. f. 1899, S. 2100. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 23, 792—794.

E. Léger. Über das Isobarbaloin [1]). — Das *Isobarbaloin*, $C_{16}H_{16}O_7$, findet sich neben dem Barbaloin in der Barbadosaloë und wird durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, woraus es mit 3 Moll. H_2O kristallisiert. Aus W. kristallisiert es in hellgelben, prismatischen, 2 Moll. W. enthaltenden Nadeln. *Trichlorisobarbaloin*, $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 . 4H_2O$, glänzende, gelbe, prismatische Nadeln. Die bisher als Tribrombarbaloin beschriebene Verb. ist in Wirklichkeit *Tribromisobarbaloin*. Ebenso wie das Barbaloin steht auch das *Isobarbaloin* zu dem Anthracen in Beziehung. Von dem Barbaloin unterscheidet sich das Isobarbaloin durch seine viel leichtere Oxydierbarkeit. *Wt.*

E. Léger. Über die Aloine [2]). — Vf. weist darauf hin, daß nicht das *Barbaloin*, sondern das *Isobarbaloin* die Klungesche Rk. [3]) zeigt. Das von dem *Isobarbaloin* gereinigte *Barbaloin* ist schwächer gelb gefärbt als das damit noch verunreinigte, es gibt mit dem Klungeschen Reagens keine Rotfärbung und färbt sich erst in der Hitze mit HNO_3 rot. Seine *Trichlorverb.*, $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 . 1^1/_2 H_2O$, bildet klinorhombische Prismen. *Triacetyltrichlorbarbaloin*, Smp. 164,8°. *Tribrombarbaloin*, $C_{16}H_{13}Br_3O_7 . 3H_2O$, gelbe, verfilzte Nadeln. Durch vergleichende Untersuchungen stellte Vf. fest, daß die Kapaloë ein mit dem aus der Barbadosaloë gewonnenen Barbaloin identisches und ein von diesem verschiedenes *Aloin* enthält. Aus den bei der Darst. der Aloine zurückbleibenden Mutterlaugen erhält man noch *Aloëmodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, lange, orangegelbe Nadeln vom Smp. 224° (korr.). *Wt.*

Eugen Seel. Über die Oxydation des Aloins mit Kaliumpersulfat und mit der Caroschen Säure [4]). — Bei der Oxydation des *Aloins* in wäss. Lsg. mit überschüssigem Kaliumpersulfat erhielt Vf. einen hellroten Körper, welcher ein locker gebundenes Additionsprod. von Aloin und O zu sein scheint. Bei der Oxydation des Aloins mit dem Caroschen Reagens (Kaliumpersulfat bzw. H_2O_2 und H_2SO_4) entstand *Tetraoxymethylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_6$. Einen mit dem von Oesterle [5]) durch Oxydation des Aloins mit Chromsäuregemisch gewonnenen Alochrysin identischen Körper konnte Vf. aus seinen Oxydationsprodd. des Aloins nicht isolieren. *Wt.*

K. Heuberger. Zur Aufklärung der Aloëreaktionen [6]). — Vf. hat eine Anzahl in der Literatur verzeichneter Aloërkk. an den wichtigsten Aloësorten geprüft, um festzustellen, mit welchen Sorten diese Rkk. eintreten, ferner welche Körper die Rk. bedingen und ob überhaupt eine Rk. auf Aloësorten anwendbar ist. Berücksichtigt wurden die Rkk. von Bornträger, von Klunge, von Stoeder, Histed, Schonteten, H. Meyer, Léger, sowie die Chrysaminrk. nach Kremel und die Paracumarsäurerk. Die Prüfung ergab, daß eine allen Aloësorten zukommende Rk. nicht bekannt ist. Dies beruht darauf, daß Natalaloin eine von den übrigen Aloinen ganz abweichende Zus. besitzt, z. B. weder Oxymethylanthrachinone abspaltet, noch Chrysaminsäure liefert. Am besten eignen sich die Klungeschen Rkk., besonders die Halogenid- und Cyanrk. zur

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 787—789. — [2]) Compt. rend. 131, 55—58; Bull. soc. chim. [3] 23, 785—787. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 31, 1. — [4]) Ber. 33, 3212—3214. — [5]) Arch. Pharm. 237, 88; JB. f. 1899, S. 2101. — [6]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 37, 506—512.

Unterscheidung der Aloësorten. Auch mittels der Rk. von Bornträger, besonders bei Anwendung von Ä., lassen sich die jetzt im Handel befindlichen Aloësorten unterscheiden. *Tr.*

Ed. Schaer. Über die Natur der Klungeschen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen[1]). — Vf. wies darauf hin, daß von den Klungeschen Aloërkk.[2]) zwei, nämlich die von Heuberger[3]) als „*Halogenidrk.*" erwähnte rotviolette Färbung der mit $CuSO_4$-Lsg. versetzten Aloë- bzw. Aloinlsg. nach Zusatz von etwas l. Haloidsalz und wenig A., sowie die in einer rotvioletten Färbung der Cu-salzhaltigen Aloinlsg. nach Zusatz von etwas HCN bestehende sogenannte „*Cyanrk.*" auffällig an das Verhalten stark verd. Kupferoxydsalze in Ggw. namentlich verschiedener CN-Verbb. zu gelöstem Guajakharz erinnern. Da nun alle allgemein als Guajak-Cu-CN-Rk. bezeichneten Bläuungen des Guajakharzes Oxydationserscheinuugen sind und alles dafür spricht, daß es sich auch bei den *Klungeschen Aloërkk.* um die Bildung eines eigentümlich gefärbten Oxydationsprod. handelt, so ist anzunehmen, daß die Cu-Salze hinsichtlich der Bedingungen, welche eine intensive und spezielle Oxydationswirkung herbeiführen, sich dem in der Aloë vorhandenen Barbaloin gegenüber ebenso verhalten wie gegen gewisse Bestandteile des Guajakharzes, wenn auch die Färbung und die chemische Natur des Oxydationsprod. in beiden Fällen noch so sehr differieren mögen. Mit dieser Annahme steht schon die bekannte Tatsache im Einklang, daß in den mit Cu-Salz bzw. $CuSO_4$ versetzten Aloinlsgg. einerseits durch Haloidsalze, andererseits durch HCN die gleiche rötlichviolette Färbung erzeugt wird. Weiter fand Vf., daß auch hinsichtlich derjenigen Cyanverbb., welche neben HCN die Rötung der Cu-haltigen Aloinlsgg. hervorzurufen vermögen, die größte Ähnlichkeit mit den Verhältnissen der Guajak-Cu-Rk. besteht. Ein auffälliger Unterschied in dem Verhalten der Cu-Salze zu Guajakharz und zu Aloin zeigte sich aber darin, daß, während das gelöste Guajakharz durch stärkere Cu-Salzlsgg. direkt gebläut wird, das Cu-Salz auch in relativ konz. Lsgg. die Aloë- bzw. Aloinlsg. nicht amethystrot zu färben vermag, indem eine bis zur strohgelben Färbung oder bis zur Farblosigkeit verd. Aloinlsg. durch derartigen Zusatz nur eine deutliche kanariengelbe, leicht ins Grünliche spielende Färbung annimmt, so daß zweifellos anzunehmen ist, daß die Cu-Salze gegenüber der Aloinlsg. bei Ggw. von CN-Verbb. eine andere bzw. oxydierende Wirkung äußern als ohne die letzteren für sich allein. Daß aber in gleicher Weise wie bei den verschiedenen Guajak-Cu-Rkk. auch bei den Klungeschen Aloinrkk. mit $CuSO_4$ und Haloidsalz oder HCN das auftretende, intensiv gefärbte Prod. als ein durch Anlagerung von O an das Aloin entstehendes Oxydationsprod. anzusehen ist, geht daraus hervor, daß die Färbungen der Aloinlsgg. sich auch durch H_2O_2 hervorrufen lassen, wenn zugleich sogenannte ozonübertragende Substanzen, wie Platinmohr, Blutfarbstoff oder gewisse pflanzliche Enzyme, zugesetzt werden. Mit dem bei der Einw. oxydierender Substanzen auf das Guajakharz entstehenden *Guajakblau* zeigte endlich die in Aloinlsgg. entstehende violettrote Substanz,

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 42—48. — [2]) JB. f. 1883, S. 1634. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1899, S. 506.

die man als *Aloinrot* bezeichnen könnte, auch insofern Ähnlichkeit, als sie wie jenes durch eine Anzahl reduzierender, anorganischer und organischer Körper, wie z. B. Pyrogallol, Gallusgerbsäure, Morphin, H_2SO_3, Thiosulfate usw., zerstört bzw. red. wird, so daß die roten Aloinlsgg. durch solche Körper bald rascher, bald langsamer gebleicht werden. *Wt.*

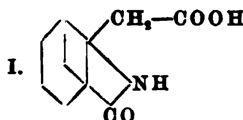
Ed. Schaer. Über die Natur der Klungeschen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Cyanverbindungen. [Zweite Mitteilung][1]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen[2]) über das *Aloinrot*, das bei zwei der Klungeschen Aloërkk. auftretende Oxydationsprod. des Barbaloins, fand Vf., daß die Aloin-Cu-Rk. ebenso wie die Guajak-Cu-Rk. sich zum Nachweis kleiner Cu-, sowie kleiner HCN-Mengen verwenden läßt. Außer dem $CuSO_4$ bewirken auch $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, Cu-Acetat, -Formiat und -Tartrat und außer der HCN auch Cyanmethyl, Cyanäthyl, Sulfocyanäthyl, Methylsenföl, natürliches und synthetisches Isobutylsenföl, natürliches und künstliches Allylsenföl, Phenylsenföl und Benzylsenföl die Rotfärbung der Aloinlsgg. Das bis jetzt nur einmal aus einer wäss. Aloinlsg. ausgeschiedene *Aloinrot* stellt ein amorphes, carminrotes Pulver dar, schwer l. in W., so gut wie unl. in Ä., Chlf., Bzl., CCl_4, CS_2, P.Ä., ziemlich ll. in starkem A., wäss. NH_3 und in 65- bis 80%iger wäss. Chloralhydratlsg. Dieses Aloinrot zeichnet sich in seinen Lsgg., besonders in der Chloralhydratlsg., durch besondere Haltbarkeit aus, während die bei den Klungeschen Rkk. erhaltenen roten Fll. sich beim Stehen nach relativ kurzer Zeit verfärben. Von weiteren Oxydationsmitteln, die in Aloinlsg. das Aloinrot entstehen lassen, sind J und HNO_2 zu nennen, ferner die Permanganate, Ferricyanide und Nitroprusside. CrO_3 bewirkt nur eine langsame und relativ schwache Rötung, die Hypochlorite verhalten sich indifferent, ebenso $Hg(NO_3)_2$, während $AgNO_3$ Rötung hervorruft. Eine Lsg. von Aloin in H_2SO_4 wird durch PbO_2, MnO_2, CeO_2, $KMnO_4$, $Bi(NO_3)_3$ und $Fe_2CN_{12}K_6$ gerötet, während $MoO_4(NH_4)_2$, $WO(OH)_4$, TiO_4H_4 und SeO_4H_2 sich indifferent verhalten. Eine Lsg. von Aloin in Chloralhydrat wird durch JO_3H, CeO_2, PbO_2, MnO_2, $KMnO_4$ und Platinmohr gerötet, während mit $Bi(NO_3)_3$, $WO(OH)_4$, TiO_4H_4 und SeO_4H_2 keine Färbung eintritt. Entfärbend und reduzierend auf das Aloinrot wirken noch H_2S, SO_3H_2, Sn, Zn, Fe, $SnCl_2$ und BaO_2 und von organischen Verbb. Anilin, Dimethylanilin, p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin ein, während Formaldehyd, α-Naphtol, Anilinsulfat, Hydrochinon, Brasilin und Hämatoxylin entweder keine oder nur sehr langsame Reduktion und Entfärbung bewirken. Im Vergleich zu dem Guajakblau, mit welchem das Aloinrot hinsichtlich seiner Entstehungsweise mancherlei Übereinstimmung zeigt, scheint letzteres manchen Reduktionsmitteln gegenüber merklich beständiger zu sein. *Wt.*

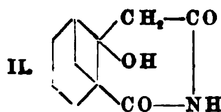
Hans Meyer. Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins. [III. Mitteilung über das Cantharidin][3]). — Durch Kochen von Cantharidin mit konz. wäss. NH_3 hat Vf. das von Anderlini[4]) durch alkoh. NH_3 unter Druck erhaltene *Cantharidinimid* dargestellt, dem Vf. auf Grund seiner

---

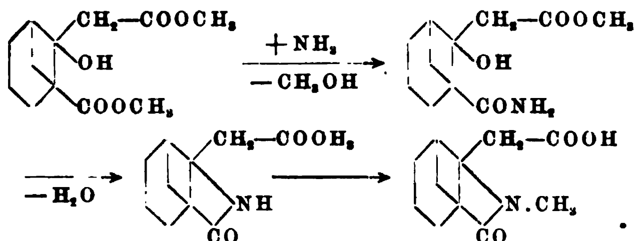
[1]) Arch. Pharm. **238**, 279—298. — [2]) Daselbst, S. 42—48; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 739—754. — [4]) Gazz. chim. ital. **21**, I, 457; Ber. **23**, 486; **24**, 1994; JB. f. 1890, S. 2112; f. 1891, S. 2154.

Eigenschaften und der Molekulargewichtsbestimmungen die Formel I zuschreibt. *Cantharidinimid*, $C_{10}H_{13}O_3N$, Smp. 197°, lange, platte, federartig geordnete, mattweiße Nadeln, ll. in Alkalien und Säuren, l. in heißem W., A., Bzl., unzers. destillierbar. Verliert beim Kochen mit $POCl_3$ W. (Anderlini[1]) unter Bildung von *Cantharidinimidanhydrid*, $C_{10}H_{11}O_2N$, Smp. 137°. Kochen mit konz. KOH-Lsg. führt zum *Cantharidinimidkalium*, $C_{10}H_{12}O_3NK$, stark glänzende Blätter, verliert bei 100° Kristallwasser und bildet ein kreidiges, glanzloses Pulver, sll. in W., in w. A. ziemlich ll., nicht ohne Zers.

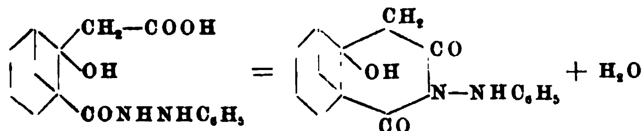




Das K-Salz gibt mit Jodäthyl ein *N-alkyliertes* Prod., *Cantharidinäthyllactam*, $C_{12}H_{17}O_3N$, Smp. 105°, identisch mit dem von Anderlini dargestellten Cantharidinäthyllactam aus Cantharidin und Äthylamin, wie aus den kristallographischen Konstanten folgt, unzers. l. in konz. KOH in der Wärme. Ein dem Cantharidinimid isomeres Lactam (Formel II) durch Einw. von wäss. NH_3 auf Cantharidindimethylester bei 200° zu erhalten, gelang nicht. Es ergab sich neben Cantharidinimid, Smp. 197°, das von Anderlini[2]) aus Methylamin und Cantharidin dargestellte *Cantharidinmethylimid*, $C_{11}H_{15}O_3N$, Smp. 125°. Den Bildungsvorgang unter teilweiser Verseifung erklärt Vf. analog der Umlagerung von γ-Methoxypyridin in Methylpyridon nach Lieben und Haitinger[3]) und der von Methoxylepidin in Methyllepidon nach Knorr[4]) u. a. m., in folgender Weise:



Dem neutralen *Cantharidinphenylhydrazid*, welches aus dem alkalilöslichen sogenannten Hydrazonhydrat Spiegels entsteht, gibt Vf. folgende Konstitution, gemäß der Bildungsgleichung:



Cantharidinphenylhydrazid. *Schm.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 126; JB. f. 1893, S. 1579. — [2]) Ber. **24**, 1994; JB. f. 1891, S. 2154. — [3]) Ber. **18**, 929; JB. f. 1885, S. 1424. — [4]) Ann. Chem. **235**, 107.

A. Heffter und W. Feuerstein. Beiträge zur Kenntnis der Embeliasäure [1]). — Die Früchte von *Ribes Embelia Burm.* werden fein pulverisiert und mit Ä. extrahiert. Der Ätherauszug ergibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die rohe Säure, die durch Kristallisation gereinigt wird. *Embeliasäure*, $C_{18}H_{28}O_4$, orangerote, glänzende Blättchen, Smp. 142°, ll. in der Hitze, ziemlich wl. in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwache Säure, schwacher Beizenfarbstoff. Die Formel $C_{18}H_{28}O_4$ ist aufzulösen in $C_7H_3O_2(OH)_2C_{11}H_{23}$; der Rest $C_7H_3O_2$ ist wahrscheinlich ein Chinon, $C_{11}H_{23}$ die auch in der Laurinsäure vorhandene Kohlenstoffkette. Embeliasäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lsg. neben anderen öligen Säuren: Ameisensäure und eine mit H_2O dampfflüchtige Säure $C_{11}H_{23}COOH$, Smp. 43°, wahrscheinlich Laurinsäure. *Hydroembeliasäure* entsteht aus obiger durch Reduktion mit Zn und HCl in A., $C_{18}H_{30}O_4$, weiße Prismen, Smp. 116 bis 117°, leicht rückwärts oxydierbar. *Anilinoembeliasäure*, $C_{24}H_{33}O_3N$, aus Embeliasäure und Anilin, dunkelviolette Nädelchen, Smp. 185°, unl. in W., ll. in Bzl. und Ä. *o-Toluidoembeliasäure*, $C_{25}H_{35}O_3N$, schwarzblaue Nädelchen, Smp. 130°, ziemlich l. in A. *Methylaminoembeliasäure*, $C_{19}H_{31}O_3N$, kupferrote Blättchen, Smp. 166,5°. Dibenzoylverb., $C_{32}H_{36}O_6$, gelbliche Prismen, Smp. 97 bis 98°, ziemlich wl. in kaltem A. *Schm.*

Giuseppe Testoni. Über die in den Galangawurzeln enthaltenen kristallinischen Körper [2]). — Vf. zeigte, daß von den von Jahns [3]) aus den Galangawurzeln isolierten drei Körpern, dem *Galangin*, $C_{15}H_{10}O_5$, dem *Camphorid*, $C_{16}H_{12}O_6$, und dem *Alpinin*, $C_{17}H_{12}O_6$, letzteres nicht existiert, da dasselbe sich als ein Gemisch von dem Camphorid und Galangin erwies. Dagegen isolierte Vf. aus den Galangawurzeln noch einen dritten Körper, welchen er als den *Monomethyläther des Galangins* anspricht. Nach seinen Untersuchungen enthält sowohl das *Galangin*, wie das *Camphorid* drei freie OH-Gruppen. *Camphorid*, $C_{16}H_{12}O_6 + CH_3OH$, goldgelbe, glänzende, lange Nadeln, Smp. 227 bis 229°. *Triacetylverb.*, $C_{16}H_9O_6(C_2H_3O)_3$, fast vollkommen weiße Nadeln, Smp. 193 bis 194°. *Tribenzoylverb.*, $C_{16}H_9O_6(C_7H_5O)_3$, vollkommen weiße, stark elektrische Wärzchen, Smp. 177 bis 178°. *Trimethylverb.*, $C_{19}H_{20}O_6$, gelbe, quadratische oder rechtwinkelige Tafeln, Smp. 178°, enthält von den drei CH_3-Gruppen zwei in Gestalt von Methoxyl, während die dritte in den Kern eingetreten ist. Daneben entstehen noch zwei nicht näher untersuchte Verbb., wovon die eine gelbe, wollige Nadeln, Smp. 154 bis 155°, die andere gelbe, glänzende Nadeln, Smp. 138 bis 140°, darstellt. *Diäthyläther des Camphorids*, $C_{16}H_{10}O_4(OC_2H_5)_2$, feine, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, ll. in den organischen Solventien, unl. in W., Smp. 137 bis 139°. Daneben entsteht noch eine drei Äthylgruppen enthaltende Verb., von denen eine in den Kern eingetreten ist, $C_{18}H_{14}O_4(OC_2H_5)_2$, sehr feine, gelbe Nadeln aus P.Ä., Smp. 125 bis 126°. Bei der Spaltung liefert der Diäthyläther des Camphorids Monoäthylphloroglucin und Anissäure. *Monomethyläther des Galangins*, $C_{15}H_9O_4(OCH_3)$, hellgelbe, quadratische Tafeln aus Methylalkohol, Smp. gegen 300°. *Na-Salz*, sehr kleine, gelbe Nadeln.

---

[1]) Arch. Pharm. **238**, 15—28. — [2]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 327—338. — [3]) Ber. **14**, 2385 u. 2807; vgl. JB. f. 1881, S. 1041.

Diacetylverb., $C_{15}H_7O_4(OCH_3)(C_2H_3O)_2$, gelblich weiße Blättchen, Smp. 175 bis 176°, gibt mit Br die *Dibromverb.*, $C_{20}H_{16}O_7Br_2$, gelbe Nadeln, Smp. 202°. Bei der Reduktion mit HJ liefert der Monomethyläther *Galangin*, $C_{15}H_{10}O_5$, feine, gelbliche, perlmutterglänzende Schüppchen, Smp. 219 bis 221°, woraus sich seine Konstitution ergibt. Bei der Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ gibt er, ebenso wie das Galangin Benzoësäure und Oxalsäure. Schließlich fand Vf. in den Galangawurzeln neben den drei erwähnten Verbb. noch einen aus Bzl. in gelblichen, bei 70 bis 71° schm. Körnchen kristallisierenden Körper. *Wt.*

Georg Barth. Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens [1]). — Vf. teilt eine Analyse von käuflichem *Lupulin* mit. Die in Ä. und P. Ä. l. Lupulinextrakte erwiesen sich stets als N-frei. Der Gehalt des Lupulins an Sand ist sehr verschieden. Der Gehalt an SiO_2 schwankte bei den untersuchten Lupulinproben zwischen 10,9 und 20,2 Proz. Die Formel der *Lupulinsäure* ist nicht, wie H. Bungener angibt, $C_{50}H_{70}O_8$, sondern $C_{25}H_{26}O_4$. H. Bungeners *Lupulinsäure* und Lermers *β-Bittersäure* sind zweifellos identisch. Das von Vlaandern aus dem Hopfen abgeschiedene *Harz*, $C_{54}H_{35}O_{11}.OH$, ist mit dem β-Harz identisch. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die *Lupulinsäure* Baldriansäure, mit Jod in alkalischer Lsg. spaltet sie Jodoform ab. Sie enthält mindestens zwei doppelte Bindungen, da sie in diesem Verhältnis Br addiert. Ihr saurer Charakter ist nicht von der Ggw. einer COOH-Gruppe abhängig, ihre sauren Eigenschaften sind vielmehr auf die Ggw. der doppelten C-Bindungen zurückzuführen. Auch der bittere Geschmack der Lupulinsäure verschwindet mit der Br-Anlagerung. Die *Lupulinsäure* erwies sich als der Abkömmling eines olefinischen Terpens, da sie einen *Kohlenwasserstoff*, C_5H_8, liefert, intensiv lauchartig, isoprenähnlich riechende Fl., $D.^{15} = 0,8840$, außerdem steht sie zu dem ebenfalls aus Terpenen bestehenden äth. Hopfenöl in naher Beziehung. Mit SO_2 bildet sie eine lockere Verb. Die *α-Lupulinsäure* (α-Bittersäure), welche von Hayduck zuerst in dem α-Harz aufgefunden wurde, ist nach dem Vf. ebenfalls ein Derivat des Kohlenwasserstoffs C_5H_8 und steht deshalb sowohl mit der β-Säure, als auch mit dem Hopfenöl in Beziehung. Die bei 54 bis 56° schm. α-Säure gibt bei der Einw. von KOH und H_2SO_4 eine bei 84 bis 85° schm. Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, welche beim Erwärmen in Chlf.-Lsg. mit etwas konz. H_2SO_4 Violettfärbung zeigt, eine Rk., die weder die α-, noch die β-Säure zeigt. Die α- und *β-Säure* müssen als ungesättigte Verbb. angesehen werden. *Wt.*

Alois Velich. Über die Wirkung der Hopfenbittersäure und des im Bier vorkommenden Hopfenbitterstoffs [2]). — Vf. verneint die schädliche Wirkung der *Hopfenbittersäure* beim Genuß des Bieres auf den menschlichen Organismus. Dazu kommt noch, daß die *Hopfenbittersäure* bei der Gärung oxydiert wird. *Wt.*

J. L. B. van der Marck. Beiträge zur Kenntnis der Simarubaceen. I. Samadera Indic. Gaertn. [3]). — Die Samen enthalten 63 Proz. Fett,

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. **23**, 509—513, 537—542, 554—558, 572—576, 594—599; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 681 u. 915—916. — [2]) Wochenschr. Brauerei **17**, 175—176; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 1045. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**, 296—306; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1124—1125.

welches aus 87,7 Proz. Trioleïn, 8,41 Proz. Tripalmitin u
Tristearin besteht. Das in den Samen enthaltene *Alka*
daraus mit A. extrahieren. W. schlägt aus der alkoh. L
nieder. Außer dem Alkaloid, welches *Gliadin* zu sein sch
Glucoside und ein *Bitterstoff* in den Samen vorhanden. L
sich auch in Begleitung von Gerbsäure im Bast. Er ist
und Aceton, schm. bei 255° und scheint mit dem *Samad*
van Tonningen identisch zu sein. Er enthält COOH-
keine Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppen. In den Wurzeln
anderer Bitterstoff enthalten, welcher mit *Quassin* identisch
in A. und NaOH l. ist und bei 209° schm.

Alkaloide.

A. R. L. Dohme. Die Geschichte der Konstitution d
— Von der Isolierung des Morphins ausgehend, gibt Vf.
über die daran sich anschließenden Entdeckungen and
Im weiteren bespricht er die verschiedenen zur Erklär
stitution der *Alkaloide* aufgestellten Hypothesen. Weite
die ersten Abbauversuche und die sich daran anschlie
Versuche einer Alkaloidsynthese. Schließlich bespricht
völlig oder teilweise gelungener Synthesen, so die des Co
Trigonellins, Narcotins, Papaverins, Cocains, Pilocarpin
Narceïns, Sparteïns, Morphins, Chinins, Strychnins und C

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Che
loide. V. Die Anwendung von Gerbsäure zur Reinigung a
Rückstände in der gerichtlich-chemischen Analyse[2]). —
früher beschriebene Methode[3]) zur Reinigung alkaloid
stände mittels *Gerbsäure* folgendermaßen abgeändert:
suchende Substanz wird mit angesäuertem A. extrahier
dunstet, der mit wenig W. und Aceton pastenartig auf
dunstungsrückstand mit *Gerbsäure* vermischt und mit ein
Menge Aceton, dem einige Tropfen HCl zugesetzt sind
Wärme behandelt. Das Filtrat davon wird mit 10 bis 2
W. und 1 bis 2 ccm HCl vermischt, auf dem Wasserbade
alles Aceton verdunstet ist, und dann mit W. verd. Nac
Abfiltrieren von einigem trüben Gerinnsel hat man jetzt
eine Fl., welche sich behufs Isolierung der Giftstoffe leicht
schütteln läßt.

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie
II. Das Ausschüttelungssystem der wässerigen Alkaloidsa
Das vom Vf. angewendete *Ausschüttelungssystem der wäss. A*
besteht darin, daß die auf Alkaloide und andere Giftstof
wäss., möglichst salzarme Fl. mit H_2SO_4 deutlich übersät
zwar so, daß die Lsg. mindestens 1 Proz. H_2SO_4 enthält.

---

[1]) Amer. J. Pharm. **72**, 9—25; Ref. Chem. Centr. **71**,
[2]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 627—633. — [3]) Daselbst **34**, 303—
S. 3066. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 290—314.

vorsichtig auf etwa 30° erwärmt und nach dem Erkalten zweimal mit P. Ä. ausgeschüttelt, wodurch der sauren Fl. etwa vorhandenes Fett nebst Spuren von *Veratroidin* und *Jervin*, sowie geringe Mengen von Xanthinbasen entzogen werden. Nach Verdunstung des P. Ä. wird die saure Fl. mit Chlf. ausgeschüttelt, wobei von diesem *Colchicin*, *Digitalin*, *Pikrotoxin*, *Cantharidin*, *Papaverin*, *Aconitin*, *Narcotin*, *Jervin*, *Geissospermin*, *Coffeïn* und außerdem geringe Mengen von *Delphinin*, *Brucin*, *Emetin* und *Thebaïn*, sowie Spuren von *Narceïn*, *Strychnin*, *Veratrin* und *Cocaïn* aufgenommen werden. Die saure Fl. wird hiernach mit Alkalihydroxydlsg. schwach, aber deutlich alkalisch gemacht und dann wieder mit Chlf. ausgeschüttelt, wobei dasselbe jetzt *Sparteïn*, *Coniin*, *Nicotin*, *Atropin*, *Codeïn*, *Pelletierin*, *Emetin*, *Brucin*, *Strychnin*, *Veratrin*, *Delphinin*, *Pilocarpin*, *Apomorphin*, *Hyoscyamin*, *Daturin*, *Scopolamin* und in der alkalischen Fl. noch vorhanden gewesene Mengen an *Narcotin*, *Papaverin*, *Aconitin* und *Coffeïn* aufnimmt. Die alkalische Fl. wird hierauf mit konz. Alkalibicarbonatlsg. vermischt, wodurch das freie Alkalihydroxyd in Carbonat bzw. Sesquicarbonat umgewandelt wird. Alsdann wird die Fl. mit $NaCl$ gesättigt, wozu etwa 35 g $NaCl$ auf 100 ccm Fl. nötig sind, und dieselbe nun mit 10 Vol.-Proz. A. enthaltendem Chlf. ausgeschüttelt, wobei von demselben *Morphin*, *Narceïn* und *Strophantin* aufgenommen werden. Die quantitativ vollständige Isolierung dieser Gifte kann durch Eindampfen der Fl. zur Staubtrockne und Extraktion des gepulverten Rückstandes mit absolutem A. erfolgen. *Wt.*

O. Linde. Die maßanalytische Bestimmung der Alkaloide[1]). — Die Untersuchungen des Vf. ergaben, daß zur Erzielung einer möglichst großen Genauigkeit bei der *maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide* es notwendig ist, daß man 1. nicht mehr Indicator verwendet, als eben erforderlich ist, 2. die zum Lösen der zu titrierenden Substanzen nötigen Fll. auf ein möglichst geringes Maß beschränkt und 3. bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Als die zweckmäßigste Art der Anwendung hat sich bei den Indicatoren die folgende ergeben: Jodeosin in W. mit Ä. überschichtet, Fluoresceïn und Galleïn in W. mit Ä. überschichtet oder in A., Luteol in W. oder A. (Ä. und Chlf. zu vermeiden), Phenacetolin in A., fast ebenso in W., Lackmoid in A., weniger gut in W. mit oder ohne Zusatz von Ä., Cochenille in W. oder A., Fernambukholztinktur, Campecheholztinktur, Hämatoxylin, Brasilin, Azolithmin und Lackmustinktur in W., Phenolphtaleïn in W. (Ä. und Chlf. zu vermeiden), Rosolsäure in W. (Ä. und Chlf. zu vermeiden), Kongorot in W. (Ä. zu vermeiden), Methylorange in W., Dimethylamidoazobenzol in W. (Ä., Chlf. und P. Ä. zu vermeiden), Tropäolin in W. Curcumatinktur und Poirriers Blau erwiesen sich als Indicatoren als unbrauchbar. Die Reihenfolge der Indicatoren entspricht dem Grade der Empfindlichkeit, welchen sie bei der bezeichneten Anwendungsart zeigen. *Wt.*

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. I. Die maßanalytische Bestimmung der Pflanzenalkaloide durch Ermittelung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremengen[2]). — Vf. berichtet über die quantitative Bestimmung der Alkaloide durch Titration unter

[1]) Arch. Pharm. 238, 102—135. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 201—229.

Anwendung folgender Indicatoren: Jodeosin, Methylorange, Ä
Azolithmin, Lackmus, Uranin (Natriumfluoresceïn), Hämatoxy
phtaleïn, Cochenille, Lackmoid, Alkanin und Congorot. Von
wurden geprüft: Strychnin, Brucin, Atropin, Morphin, Aco
trin, Papaverin, Narceïn, Thebaïn, Codeïn, Emetin, Pelletier
Coniin, Sparteïn, Chinin, Narcotin, Cocaïn und die Base C
Versuche ergaben, daß bei der quantitativen Bestimmung de
durch Titration unter Anwendung von Indicatoren eine Gleic
und Genauigkeit der Zahlen nur dann eintritt, wenn erstens d
salz in der wäss. Lsg. möglichst schwach gespalten ist, wobei d
sauren Salze als die günstigsten angesehen werden dürfen
zweitens das Mol. Indicator (Säure)-Alkaloid (Base) sich du
Dissoziation auszeichnet, was der Fall ist, wenn das Alk
basischen Charakter besitzt, der Indicator aber eine nur sch
höchstens mittelstarke Säure ist, oder wenn das Alkaloid eine
starke Base ist, in ihrem basischen Charakter aber Affini
zeigt, die der Affinitätswirkung des sauren Indicators annähe
wertig ist. Als Indicatoren eignen sich am besten *Lackmoid*
für *Atropin*, *Cochenille* und *Lackmoid* für *Morphin*, *Azo*
Aconitin, *Lackmoid* für *Veratrin*, *Jodeosin* und *Cochenille* f
Jodeosin und *Lackmoid* für *Cocaïn*, *Jodeosin* und *Cochenille*
Lackmoid für Cocaïn, *Azolithmin* für *Strychnin*, *Cochenille*
Lackmoid für *Nicotin*, *Jodeosin*, *Cochenille* und *Lackmoid*
Hämatoxylin für *Sparteïn*, *Azolithmin* und *Hämatoxylin*
Cochenille für *Pelletierin* und *Lackmoid* für *Papaverin* un
Für *Narceïn* und *Coffeïn* fand sich kein brauchbarer Indica

C. Kippenberger. Die quantitative Bestimmung de
mittels titrierter Jodlösung [1]). — Vf. verteidigt seine Methode
tativen Bestimmung der *Alkaloide* mittels titrierter J-Lsg. [2])
der von M. Scholtz [3]) ausgesprochenen Ansicht, daß dieselbe
bar sei.

M. Scholtz. Zur quantitativen Bestimmung der Alkal
titrierter Jodlösung [4]). — Vf. hält Kippenberger [5]) gege
Ansicht über dessen Methode zur quantitativen Bestimmung d
mittels titrierter J-Lsg. aufrecht.

C. Kippenberger. Zur quantitativen Bestimmung de
mittels titrierter Jodlösung [6]). — Es handelt sich in dieser
um eine Erwiderung auf einen polemischen Aufsatz von
über obigen Gegenstand.

M. E. Falières. Neue acidimetrische Bestimmungsm
Alkaloide [7]). — Die bisher übliche Methode hat mancherle
So kann man z. B. nicht denselben Indicator für alle Alkaloi
Ferner wird bei rohen Alkaloiden, sowie bei extrahierten Fll.
umschlag häufig durch Farbstoffe verdeckt. Vf. bedient sic

[1]) Arch. Pharm. **238**, 135—148. — [2]) Zeitschr. anal. Che
35, 407 u. 422; JB. f. 1895, S. 3066; f. 1896, S. 2297. — [3]) Arch.
71—80; JB. f. 1899, S. 2122. — [4]) Arch. Pharm. **238**, 301—304. —
S. 135—148; vgl. vorstehendes Referat. — [6]) Pharm. Zeitg. **45**,
[7]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **38**, 4—5.

ammoniakalischen CuO-Lsg. Mit dieser erhält man zwar beim Endpunkt der Rk. keinen Farbenumschlag, sondern nur eine Fällung von CuO, die durch die Ggw. eines Alkaloidsalzes nicht verändert wird. Die Cu-Lsg. wird bereitet, indem man eine Lsg. von $CuSO_4$ (10 g in 500 ccm W.) so lange mit NH_3 versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann füllt man mit W. auf 1 L. auf, filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4. Bei Ausführung der Bestimmung bringt man in ein enges cylindrisches Gefäß 0,1 g Alkaloid und 20 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4, stellt das Ganze auf einen schwarzen Grund und titriert die Lsg. des Alkaloidsalzes bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung. Aus dem Verbrauch der Kupferlsg. berechnet man dann den Alkaloidgehalt. Bei Sparteïn, Morphin, Codeïn, Conchinin, Cinchonin, Chinidin, Strychnin, Atropin, Veratrin, Brucin wurden gute Resultate erhalten, bei Chinin gelang die Bestimmung der Gesamtalkaloide in der ersten Extraktionsfl., ohne daß fremde Stoffe die Rk. beeinflußten. *Tr.*

G. Harker. Über die Alkaloide australischer Pflanzen [1]). — Vf. hat verschiedene *australische Pflanzen* auf ihren Alkaloidgehalt untersucht. In der Rinde von Daphnandra micrantha (Bentham) fand er ein *amorphes Alkaloid* in großen Mengen. Die Blätter enthielten ein *Glucosid.* Während Cryptocarya obovata (R. Brown) und Pittosporum undulatum (Andrews) kein Alkaloid enthielten, fand sich in Phyllanthus ferdinandi (J. Mueller) eine Spur eines flüchtigen Alkaloids. *Wt.*

W. Rosenstein. Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der physiologischen Wirkung der alkylierten Derivate der Alkaloide [2]). — Nach der allgemeinen Annahme erhält eine große Anzahl von Alkaloiden, die sich vom Pyridin ableiten, durch Bindung von Alkylgruppen an das Kernstickstoffatom lähmende Eigenschaften, gleichviel welche physiologische Wirkung sie vorher besessen haben. Alle diese Lähmung bewirkenden alkylierten Alkaloide sind quaternäre Basen. Vf. stellte nun durch Versuche mit *Cinchonin* und *Chinin* fest, daß die lähmende Wirkung der quaternären Basen nicht auf der Fixierung eines oder mehrerer Alkyle an das Kernstickstoffatom beruht, sondern auf der den quaternäen Basen eigentümlichen, besonderen Atomgruppierung. Was die durch die Fixierung von einem oder zwei Alkylradikalen an den Kernstickstoff hervorgerufene Änderung in der physiologischen Wirkung anlangt, so kann man diese Tatsache vorderhand noch nicht verallgemeinern. Bei dem *Cinchotoxin* ruft die Einführung der ersten und zweiten Methylgruppe keine merkliche Änderung in der physiologischen Wirkung hervor. *Wt.*

Wyndham R. Dunstan und Harold M. Read. Beitrag zur Kenntnis der Aconit-Alkaloide. Teil XV. Über Japaconitin und die Alkaloide des japanischen Aconits [3]). — Vff. isolierten aus den japanischen Aconitwurzeln zwei Basen, eine kristallisierte, das *Japaconitin,* und eine amorphe, das *Japbenzaconin*, welches auch bei der Hydrolyse des Japaconitins entsteht. Aus dem Japbenzaconin erhält man bei der Hydrolyse das *Japaconin.* Wird das Japaconitin 10 Min. auf 200 bis 210° erhitzt, so entsteht das *Pyrojapaconitin*, das bei der Hydrolyse

---

[1]) Chem. News 81, 242. — [2]) Compt. rend. 130, 752—755. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 45—65.

Benzoësäure und *Pyrojapaconin* liefert. *Japaconitin*, $C_{34}H_{49}NO_{11}$, sehr kleine, durchsichtige, farblose, glänzende Nadeln, all. in A., Ä., Chlf., Aceton, schwer l. in W., fast unl. in P.Ä., Smp. 204,5° (korr.), $[\alpha]_D^{15} = +21,12°$ (in Chlf.), $[\alpha]_D = 23,6°$ (in A.), enthält ebenso wie das Aconitin 4 Methoxylgruppen. — *HCl-Salz*, $C_{34}H_{49}NO_{11}.HCl.3H_2O$, rosettenförmig angeordnete hexagonale Tafeln, Smp. 149 bis 150°. $[\alpha]_D^{17} = -23,8°$. *HBr-Salz*, $C_{34}H_{49}NO_{11}.HBr.4H_2O$, gleicht dem HCl-Salz, Smp. 172 bis 173°. *HJ-Salz*, kleine Rosetten, Smp. 195 bis 197°. *HNO_3-Salz*, rosettenförmig angeordnete kleine Nadeln, Smp. 173 bis 177°. *Thiocyanat*, glänzende Nadeln, schm. aus W. kristallisiert bei 145°, aus A. und Ä. kristallisiert bei 193 bis 195°. *Au-Doppelsalz*, $C_{34}H_{49}NO_{11}.HAuCl_4$, amorpher, kanariengelber Niederschlag oder kleine, goldgelbe, undurchsichtige Nadeln, ll. in A., Chlf., Aceton, schwer l. in W., Smp. 231° (unkorr.). In zwei Fällen wurde auch ein bei 152 bis 154° bzw. 154 bis 160° schm. Au-Doppelsalz erhalten. *Jodmethylat*, $C_{34}H_{49}NO_{11}.CH_3J$, rosettenförmig angeordnete, große, farblose Nadeln, Smp. 224 bis 225°. *Methyljapaconitin*, $C_{34}H_{48}NO_{11}(CH_3)$, rosettenförmig angeordnete, kleine, farblose Nadeln, Smp. 206°. *Au-Doppelsalz*, kleine Rosetten, Smp. 223 bis 225°. — *Triacetyljapaconitin*, $C_{34}H_{46}NO_{11}(COCH_3)_3$, farblose Rosetten, Smp. 166°. Daneben bildet sich noch in geringer Menge eine bei 184 bis 186° schm. Verb., deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. *Japbenzaconin*, $C_{32}H_{47}NO_{10}$, kleine Rosetten aus einem Gemisch von Ä. und P.Ä., Smp. 183°, $[\alpha]_D^{18,5} = +40,16°$. *HCl-Salz*, $C_{32}H_{47}NO_{10}.HCl.H_2O$, schm., aus Wasser kristallisiert, bei 244 bis 245°, aus A. und Ä. kristallisiert, bei 253°, $[\alpha]_D^{23} = -19,73°$. *HBr-Salz*, kleine Prismen aus W., Rosetten aus A. und Ä., Smp. ungefähr 205 bis 217°. *Au-Doppelsalz*, $C_{32}H_{47}NO_{10}.HAuCl_4$, schm., aus A. kristallisiert, bei 219°, aus Chlf. kristallisiert, bei 228°. *Verb.* $C_{32}H_{46}NO_{10}.AuCl_2$, bildet sich beim längeren Stehen einer alkoh. Lsg. des Au-Doppelsalzes unter Zusatz einiger Tropfen P.Ä., farblose, glänzende Oktaëder, Smp. 178°. *Japaconin*, $C_{25}H_{43}NO_9$, farbloses, äußerst hygroskopisches, nicht kristallisierendes Pulver, Smp. 97 bis 100°, $[\alpha]_D^{19} = +10,88°$. *HCl-Salz*, kristallisiert schwer. *HBr-Salz*, Rosetten farbloser, dreieckiger Tafeln, Smp. 221°. *Oxalat*, farblose Rosetten. *Pyrojapaconitin*, $C_{32}H_{45}NO_9$, farblose Nadeln, Smp. 167 bis 168°, $[\alpha]_D^{20} = -65,89°$. *HBr-Salz*, $C_{32}H_{45}NO_9.HBr.H_2O$, kleine, farblose Kristalle aus W., Smp. 241°, $[\alpha]_D^{22} = -102,5°$. *Au-Doppelsalz*, $C_{32}H_{45}NO_9.HAuCl_4$, schm., aus Chlf. kristallisiert, bei 160 bis 161°, aus A. und Ä., kristallisiert, bei 188 bis 189°. *Pyrojapaconin*, $C_{25}H_{41}NO_8$, farblose, amorphe, hygroskopische Flocken, Smp. 123 bis 128°, $[\alpha]_D^{23} = -73,96°$. Wl.

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. III. Einwirkung von Jod auf Aconitin und Coffeïn [1]). — Nach den Untersuchungen des Vfs. können *Aconitin* und *Coffeïn* in wäss. Fl. mit Jodjodkaliumlsg. irgend welcher Konz. (man arbeitet am besten mit solcher von $^1/_{20}$-Normalstärke) nur dann sicher bestimmt werden, wenn die Jodlsg. jeweilig gegen eine analoge, aus abgewogenen Mengen Aconitin bzw.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 435—450.

Diesem Hefte ist beigegeben: **Ein Verzeichnis chemischer Werke aus dem Verlage von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.**

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Siebentes Heft

(Ausgegeben Juni 1907)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1907

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

Bsch. bezeichnet Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Fro. „ Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg i. Breisgau.
Kb. „ Professor Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Lw. „ Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Oett. „ Dr. *K. Oettinger* in Wien.
Schm. „ Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Bonn.
Tr. „ Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt. „ Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

nsalz hergestellte wäss. Lsg. eingestellt ist. Bei *Coffeïn* ist außerdem rücksichtigen, daß im allgemeinen eine wesentliche Menge von *n* in Lsg. bleibt, daß diese Menge gelösten Coffeïns aber durch ndung eines sehr großen Überschusses an Jodlsg. bis auf nahezu sentliche Spuren zurückgedrängt werden kann. Die Anwendung 1 JK-Lsg. gelöstem AgJ führt unter Benutzung eines nur geringen chusses an Jodlsg. bei *Aconitin* glatt zur Bildung einer Perjodid- welche in ihrem Jodgehalt dem der Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}HJ.J_2$ ommt. Die titimetrische Bestimmung von *Aconitin* durch Ermitte- ler zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremenge unter Anwendung Azolithmin, Jodeosin, Hämatoxylin oder Cochenille als Indicator zu sichereren und genaueren Resultaten als die titrimetrische Be- ung mit Jodlsg. irgend welcher Zus. *Wt.*

Ernst Schmidt. Über die Alkaloide der Samen von Anagyris a [1]). — Der Same von Anagyris foetida, einer in Süd-Frankreich, und den sonstigen Küstenländern des Mittelmeeres wild wachsenden onacee, enthält zwei Alkaloide, das *Cytisin* und das *Anagyrin*. lentität des *Anagyris-Cytisins* mit dem Cytisin anderer Provenienz schon von A. Partheil und L. Spasski [2]) nachgewiesen. Das *rin* hat nach den Analysen von M. Klostermann [3]) und F. tterscheid [4]) die Formel $C_{15}H_{22}N_2O$. Bezüglich der Bindungs- des O-Atoms in dem Anagyrinmol. ist festgestellt, daß dasselbe, wie das O-Atom im Cytisin, weder als Hydroxyl-, noch als Keton-, als Aldehydgruppe darin enthalten ist. Ebenso wie das Cytisin ich das *Anagyrin* mit Br ein Dibromsubstitutionsprod. $C_{15}H_{20}Br_2N_2O$. end das Cytisin aber als eine sekundäre Base fungiert, ist das *rin* nach seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen HNO_2 e tertiäre Base anzusprechen, wonach Vf. das *Anagyrin* als ein am m *butyliertes Cytisin*, $C_{11}H_{13}NO.NC_4H_9$, anspricht. Bei vorsichtiger tion mit $Ba(MnO_4)_2$ gibt das *Anagyrin* ein Oxydationsprod. von der l $C_{15}H_{20}N_2O_2$, dessen Beziehungen zu dem Anagyrin noch nicht klärt sind. Die physiologische Wirkung des *Anagyrins* ist von s Cytisins ganz verschieden. *Wt.*

. M. Litterscheid. Über das Anagyrin [5]). — Vf. fand, daß in Anagyrissamen außer dem *Anagyrin* und *Cytisin* keine weiteren ide vorhanden sind. Das Mengenverhältnis, in welchem die beiden ide sich in den Anagyrissamen vorfinden, ist kein konstantes. exakte Trennung derselben basierte auf dem Befunde, daß das n mit Phenylsenföl in konz. alkoh. Lsg. den in W. unl. und in A. r l. *Cytisinphenylthioharnstoff* liefert, während das Anagyrin als e Base unangegriffen bleibt. Vf. stellte folgende Salze des Ana- dar. *HCl-Salz*, $C_{15}H_{22}N_2O.HCl.H_2O$, kleine Tafeln aus Methyl- . in W., schm. noch nicht bei 260°. *HBr-Salz*, $C_{15}H_{22}N_2O.HBr$ große tafelförmige, nach Messungen von Schwantke rhombisch drische Kristalle, schm. noch nicht bei 250°. *HJ-Salz*, $C_{15}H_{22}N_2O$ H_2O, weingelbe, durchsichtige, oft sternförmig gruppierte Nadeln,

) Arch. Pharm. 238, 184—191. — [2]) Apoth.-Zeitg. 10, 903—904; JB. f. S. 2163. — [3]) Inaugural-Dissert. Marburg 1898. — [4]) Inaugural-Dissert. rg 1899. — [5]) Arch. Pharm. 238, 191—227.

schm. noch nicht bei 250°. *Perjodid*, $C_{15}H_{22}N_2O.HJ.J$ gefärbter HJ, schöne glänzende, braunrote Nadeln. *Perjo* HJ.2J, mittels KJ-haltiger, rauchender HJ, stahlgraue, Nadeln oder Blättchen. *Golddoppelsalz*, $C_{15}H_{22}N_2OH.$ gelber Niederschlag oder sehr dünnfilzige, hellgelbe Nad *Pt-Doppelsalz*, $C_{15}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4.1^1/_2H_2O$, schöne verwachsenen Nadeln bestehende Drusen, oder sternför orangerote, kurze, gebogene Nadeln. *Hg Cl₂-Doppelsalz*, ($.HgCl_2$, große, durchsichtige, nahezu farblose Nadeln, Sm *Anagyrin-Methyljodid*, $C_{15}H_{22}N_2O.CH_3J.H_2O$, blauge feine, lange Nadeln. *Au-Doppelsalz des Anagyrinmethylchl* $.CH_3Cl.AuCl_3$, Smp. 198 bis 199°. *Pt-Doppelsalz des* *chlorids*, $C_{15}H_{22}N_2O.CH_3Cl.PtCl_4.H_2O$, hellgelbrote, seh *Anagyrinäthyljodid*, $C_{15}H_{22}N_2O.C_2H_5J.H_2O$, weingelb Nadeln. *Au-Doppelsalz des Anagyrinäthylchlorids*, C_{15}I $.AuCl_3$, amorpher Niederschlag. Eine Acetylierung u Nachweis einer Butylgruppe in dem Anagyrin gelang ni *oxyd*, durch Oxydation des Anagyrins mit $Ba(MnO_4)_2$, seidenweiche Nadeln, Smp. 195°. *Au-Doppelsalz*, klei stark glänzende, prismatische Kristalle des rhombischen 225°. *Pt-Doppelsalz*, sternförmig angeordnete Nadeln au unter Zers. *Hg Cl₂-Doppelsalz*, äußerst leicht zerbrechli zende, farblose, prismatische Kristalle. Smp. 226 bis 2 gyrinoxyd zu acetylieren bzw. zu benzoylieren, gelang ni auch nicht reduzieren ließ und keine Nitrosoverb. bil zur Synthese des Anagyrins durch Butylierung des Cyt ganzen erfolglos, da nur mit Isobutyljodid und sekund eine teilweise Alkylierung des Cytisins erreicht wurde, w Butylchlorid und n-Butyljodid auf das Cytisin nicht reagi jodid und sekundäres Butyljodid blieben auch ohne Ei cytisin.

Max Klostermann. Über das Anagyrin[1]). — V Bromierungsprod. des Anagyrins. *Anagyrin*, $C_{15}H_{22}N_2$ firnisartige, nicht kristallisierende Masse, ll. in W., Chlf., haltigem Ä., wl. in wasserfreiem Ä. und Ligroin, schwer *wasserstoffsaures Dibromanagyrin*, $C_{15}H_{20}Br_2N_2O.HB$ einer alkoh. Br-Lsg. auf eine ebenfalls alkoh. Anagyrinl weiße, seideglänzende Nadeln, ll. in A., Methyl-A., W. *saures Dibromanagyrinplatinchlorid*, $(C_{15}H_{20}Br_2N_2O)_2$ rotgelbe Nadeln. *Chlorwasserstoffsaures Dibromana* $C_{15}H_{20}N_2OBr_2.HAuCl_4$, rotgelbe Nadeln, Smp. 223°.

Ernst Schmidt. Über die quantitative Bestimmu gehaltes der Blätter von Datura Stramonium, Hyoscya Atropa Belladonna[2]). — Der Chlf.-Ä.-Auszug der bi konstanz getrockneten Blätter der genannten Pflanzen HCl ausgeschüttelt und die Menge der von der HCl Alkaloide durch Rücktitrieren mit $^1/_{100}$ n-KOH in Gg bestimmt. Das Zurücktitrieren muß unter kräftigem z

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 227—230. — [2]) Apoth.-Zeitg. 15

eln so lange ausgeführt werden, bis die wäss. Fl. blaßrosa er-
t. *Tr.*

rrigo Mazzucchelli. Über die Umwandlung des Hyoscyamins
opin unter dem Einfluß von Alkali in alkoholischen Lösungen [1]).
ährend Will und Bredig [2]) die Umwandlung des *Hyoscyamins*
ropin unter dem Einfluß von Alkali in ungefähr 60 %igem A.
netrisch untersuchten, studierte Vf. dieselbe in H_2O-freien Mitteln,
l-, Äthyl- und Propyl-A. Es ergab sich, daß die Geschwindig-
nit welcher die Na-Alkoholate das *Hyoscyamin* in *Atropin* um-
ln, der betreffenden elektrolytischen Dissoziation nicht proportional
sie in solchen Lsgg. größer ist, in welchen die Ionisation ge-
ist. *Wt.*

ichard Willstätter. Zur Kenntnis der Einwirkung von Kalium-
nganat auf Basen [3]). — Vf. zeigte, daß *Tropin* in schwefelsaurer
urch $KMnO_4$ zu *Tropinon* oxydiert wird, welches gleichfalls bei
nw. von PbO_2 auf Tropin in schwefelsaurer Lsg. entsteht. *Wt.*

. Piccinini. Über die optischen Eigenschaften der Granatan-
ropan-Kerne [4]). — Vf. wies nach, daß das aus der Wurzel des
apfels gewonnene *Methylgranatanin* durch innere Kompensation
-inaktiv ist und 2 as-C-Atome enthält, während das *Granatanin*
-C-Atom enthält. Ebenso sind auch das *Tropin* und das *ψ-Tropin*
innere Kompensation optisch-inaktiv und enthält jedes 2 as-C-
. Auch alle diejenigen Derivate der Tropanreihe, in welchen sich
arakteristische Verkettung des Tropins vorfindet und in welchen
bstituierung des H im Kern erfolgt, ohne daß das Gleichgewicht
iden as-C-Atome gestört wird, müssen durch innere Kompensation
sein. So wird das *Tropanin* oder *Tropan* selbst hiernach inaktiv
nd sich nicht in zwei optisch-aktive Isomere spalten lassen. *Wt.*

ichard Willstätter und Fritz Iglauer. Über die Einwirkung
nterchloriger Säure auf tertiäre Amine [5]). — Vff. fanden, daß HClO
tiäre Basen heftig unter Abtrennung eines Alkyls und Bildung von
ierten Stickstoffchloriden oder Iminchloriden einwirkt, welche mit
odd. der Einw. von Cl oder HClO auf sekundäre Amine identisch
nd sich durch Reduktion leicht und glatt in sekundäre Basen um-
n lassen. Sie untersuchten die Einw. von HClO auf N-Methylpiperidin,
, Tropidin und aromatische Amine; das Dimethylanilin liefert dabei
chend riechendes, unbeständiges Öl, wahrscheinlich Methylphenyl-
ickstoff, welcher sich rasch durch Wanderung des Halogens in den
mwandelt. Bei der Einw. von HCl auf *Tropidin* erhält man *Chlor-*
idin, welches bei der Reduktion mit Zn-Staub und W. oder mit
algam in *Nortropidin* übergeht. Tropan wird durch HClO in *Chlor-*
an umgewandelt, das bei der Reduktion *Nortropan (Norhydro-*
n) liefert. *N-Methylpiperidin* endlich wird durch HClO in den
von O. Bally [6]) und von E. Lellmann und W. Geller [7]) dar-
en *Piperylenchlorstickstoff* übergeführt. *Chlornortropidin*, $C_7H_{10}NCl$,

Gazz. chim. ital. 30, II, 476—487. — [2]) Ber. 21, 2777; JB. f. 1888,
— [3]) Ber. 33, 1167—1170. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, I, 125—129. —
33, 1636—1641. — [6]) Ber. 21, 1772; JB. f. 1888, S. 1038. — [7]) Ber. 21,
B. f. 1888, S. 1040.

farbloses Öl, unl. in W., l. in verd. Mineralsäuren, Sdp
Nortropidin, $C_7H_{11}N$, Sdp. 160° (korr.), bildete ein Car
weißer Nadeln, ein gut kristallisierendes Nitrosamin, ein s
und ein ziemlich schwer l., schön kristallisierendes Pt-Do
des Nortropans: HCl-Salz, Smp. 280°. *Nitrosamin*, fe
gruppierte Prismen aus W., Smp. 135°.

Firma E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur D
ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Redukti
Nr. 115517[1]). — Entgegen den Angaben des Patente
entsteht bei der elektrolytischen Reduktion des Tropinon
auch *ψ-Tropin* in erheblichen Mengen, und zwar in b
bei Anwendung einer schwach sauren Lsg. Man extral
aus der alkalischen oder alkalisch gemachten Lsg. mit Ä.
kristallisiert daraus früher aus als das leichter l. Tropin

Richard Willstätter und Fritz Iglauer.
Tropinon zu Tropin und Tropan. [XV. Mitteilung übe
Tropingruppe"][3]). — Vff. fanden, daß das *Tropinon* mit
HJ, D. 1,7 bis 1,96, bei —10 bis 0° zu *Tropin* red.
bildet sich in geringer Menge *ψ-Tropin*, von welchem
Hilfe der Pikrate getrennt werden kann. Läßt man di
der Wärme vor sich gehen, so bildet sich *Tropan*. Da
nicht allein aus den Alkaminen, sondern auch durch
Ecgonin erhalten ist, so bedeutet die Reduktion desselben
vollständige Überführung von Tropacocaïn wie auch
Atropin. *Tropinpikrat*, längliche, trapezförmige oder sehr
sechseckige Tafeln, zers. sich, ohne zu schm., bei ungefähr
W. lösen bei 16° 0,462 Tle. des Salzes. *ψ-Tropinpikrat*, se
Nadeln aus W. oder feine, federartige Gebilde aus A., Sm
100 Tle. W. lösen bei 14° 1,484 Tle. des Salzes. *Tropi*
aus einem Gemisch von Toluol und Ligroin, Smp. 62°.
Smp. 202. *Pt-Doppelsalz*, $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$, Smp.
Sdp. 167° (korr.). *Pt-Doppelsalz*, $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$
aus der heißen, wäss. Lsg. in hell orangeroten, langen u
Nadeln aus, welche in der Kälte zerfallen und sich in
nähernd quadratischer, roter Täfelchen verwandeln.

Richard Willstätter und Fritz Iglauer. Übe
tropinon. [XIII. Mitteilung über „Ketone der Tropingru
erhielten durch Einw. von Ameisensäureester auf Trop
methylentropinon, welches beim Behandeln mit NH_2OH
in das *Hydroxylamid* und nicht in das Oxim des wahren F
übergeht. Mit Essigester verbindet sich das Tropinon
von *Acetyltropinon*. *Oxymethylentropinon*, $C_9H_{13}NO_2$, m
säureesters in Ggw. von metallischem Na bzw. A.-freie
Farblose, harte, zu Rosetten vereinigte, dreikantige, 1
enthaltende Lamellen, sll. in W., schwer l. in Chlf., E

[1]) Patentbl. 21, 1561. — [2]) Daselbst 19, 226 (1898).
1170—1176. — [4]) Daselbst, S. 359—365. Die früheren Mitteilu
29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731, 2679; 31, 1202,
JB. f. 1896, S. 222; f. 1897, S. 2335; f. 1898, S. 2211 und 22

128 bis 128,5° unter Zers. Es gibt mit $FeCl_3$ in wäss. und alkoh. eine intensive rotviolette Färbung, red. Fehlingsche Lsg. in der ne, reagiert in wäss. Lsg. auf Lackmus neutral und bildet leicht Salze. *Pikrat*, $C_{15}H_{16}N_4O_9$, aus Büscheln mikroskopischer, flacher e bestehende Flocken aus A., unscharf begrenzte Blättchen aus W., 177° unter Zers. *Anilid*, $C_8H_{11}NO.CH.NHC_6H_5$, in Büscheln rdnete, farblose, feine Nadeln aus A., ll. in A., Chlf., sehr schwer Ä., Bzl., Ligroin, Smp. 158°. *Hydroxylamid*, $C_9H_{14}N_2O_2$, sehr leicht derliche Verb. *HCl-Salz*, $C_9H_{14}N_2O_2.HCl$, farblose, glänzende chen oder viereckige Täfelchen aus A., sll. in W., Smp. 239° unter *Acetyltropinon*, $C_{10}H_{15}NO_2$, leicht flüssiges, alkalisch reagierendes bt mit $FeCl_3$ eine intensive rotviolette Färbung. *Pt-Doppelsalz*, $_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, ziegelroter, kristallinischer Niederschlag. *Tro-semicarbazon*, $C_9H_{16}N_4O$, längliche, sechsseitige Täfelchen aus A., W., ziemlich schwer l. in Chlf., sehr schwer l. in Ä., Smp. unscharf bis 213°. *Wt.*

Richard Willstätter und Adolf Bode. Über Alkalisalze von oketonen. [XIV. Mitteilung über „Ketone der Tropingruppe"] [1]). — eigten, daß *Tropinon* und ebenso andere Amidoketone, so z. B. Tri-namin, N-Methylgranatonin (Pseudopelletierin), ein Dimethylamido-on unter der Einw. der Alkalimetalle in Ggw. indifferenter Lösungs-, ferner sogar mit Ätzalkalien unter gewissen Bedingungen Alkali-liefern. Dieselben ähneln in ihren Eigenschaften und ihrem Ver-n im großen Ganzen dem Natriumcampher und den von E. Beck-und Th. Paul [2]) untersuchten Na-Salzen einer Reihe von Ketonen ldehyden. *Natriumtropinon*, $C_8H_{12}NNaO$, schwach gelblich ge-s, feines Pulver, so gut wie unl. in Ä., Bzl., Ligroin, zieht aus der mit größter Begierde Feuchtigkeit und CO_2 an. K-Salz gleicht Na-Salz. Im Anschluß hieran teilten Vff. noch mit, daß das nach ngaben von R. Willstätter und W. Müller [3]) durch Oxydation Ecgonin mit CrO_3 dargestellte *Tropinon* sich als optisch inaktiv sen hat. Ebenso ließ sich das *Tropan* durch fraktionierte Kristal-n des weinsauren Salzes nicht in die aktive Komponenten zer-*Wt.*

Frank Shedden. Die Zusammensetzung von Berberinphosphat [4]). urch Umsetzung von Berberinaceton mit H_3PO_4 oder von Mono-rinsulfat mit Calciumphosphat erhält man *Berberinphosphat*, $C_{20}H_{17}$ $2H_3PO_4$, mit wechselndem Kristallwassergehalt. Die Bestimmung erberins geschah durch Fällen mit $PtCl_4$. *Tr.*

J. Troeger und O. Linde. Über alkylthiosulfonsaure Salze von ischen Basen [5]). — Vff. erhielten durch Umsetzung von Benzol-, nol-, α- und β-naphtalinthiosulfonsauren Salzen mit Salzen von ischen Basen eine Reihe prächtig kristallisierender, meist sehr r l. alkylthiosulfonsaurer Salze von diesen organischen Basen. *olthiosulfonsaures Berberin*, $C_{20}H_{17}NO_4.C_7H_7SO_2SH.H_2O$, aus

) Ber. 33, 411—416. — [2]) Ber. 22, 912; JB. f. 1889, S. 1519; Ann. 266, 1; JB. f. 1891, S. 1473; Ann. Chem. 289, 71; JB. f. 1895, S. 943. Ber. 31, 2655; JB. f. 1898, S. 2238. — [4]) Pharm. J. [4] 11, 89—90; Chem. Centr. 71, II, 538. — [5]) Arch. Pharm. 238, 4—8.

Berberinhydrochlorid mit p-toluolthiosulfonsaurem Kalium, schöne, chromgelbe Kristalle. *p-naphtalinthiosulfosaures Berberin*, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_{10}H_7 SO_2SH$, Kristallnadeln, sehr schwer l. in W. Die quantitative Fällung dieses Salzes wurde unter Anwendung der Umsetzung des naphtylthiosulfonsauren Salzes mit J zu einer *quantitativen, titrimetrischen Bestimmung des Berberins* benutzt. *Benzolthiosulfonsaures Berberin*, feine, eigelbe Kristallnadeln aus W. *α-naphtalinthiosulfonsaures Berberin*, gelbe Kristalle. *p-toluolthiosulfonsaures Morphin*, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_7H_7SO_2SH$. feste, kompakte Kristalle aus W. *Benzolthiosulfonsaures Morphin*, glänzende Kristallnadeln. *β-naphtalinthiosulfonsaures Morphin*, weißes, undurchsichtiges Pulver. *p-toluolthiosulfonsaures Strychnin*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_7H_7SO_2SH$, glänzende Kristallblättchen aus W. *Wl.*

H. M. Gordin. Über die Alkaloide von Ceanothus americanus[1]. — In Ceanothus americanus hatte Gerlach, indem er das Extrakt dieser Wurzel mit angesäuertem W. ausschüttelte, ein Alkaloid nachgewiesen, das nach Vf. kein einheitliches chemisches Individuum darstellt. Das Rohalkaloid erweicht bei 170° und ist bei 190° völlig geschmolzen, doch läßt sich sein Smp. durch wiederholtes Lösen in heißem A. bis auf 249° erhöhen. Löst man das beim Abkühlen einer heißen alkoh. Lsg. abgeschiedene Alkaloid in angesäuertem W., filtriert und fällt dann die Lsg. mit NH_3, so gelangt man zu einem schneeweißen Prod., das nach dem Trocknen in Ä. fast unl. und in A. wenig l. ist. Dieses Prod. schm. bei 255° und bildet ein in A. sehr schwer l. Pikrat. Wird die Mutterlauge, die bei obiger Behandlung mit A. sich ergibt, mit angesäuertem W. stark verd. und die filtrierte Fl. mit NH_3 gefällt, so erhält man eine in A. und Ä. l. Substanz vom Smp. 200°, die ein in A. ll. Pikrat liefert. Es ist somit das von Gerlach als *Ceanothin* bezeichnete Alkaloid eine Mischung einer in A. l. und einer in Ä. unl. Verb., die Vf. zu trennen beabsichtigt. Versuche, das Alkaloid oder eines seiner Derivate kristallinisch zu erhalten, schlugen fehl. Es bildet ein Pt-, Au-Salz, ein Acetylsowie Benzoylderivat und absorbiert Br. Eine heiße Lsg. vom Alkaloid in Bzl. oder CCl_4 gelatiniert beim Erkalten. In W. ist das Alkaloid unl., sein Acetat ist weniger l. als sein Hydrochlorid oder Sulfat, durch Neutralsalze wird es ausgesalzen. *Tr.*

Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck. Die Alkaloide von Bocconia cordata [Macleya cordata[2]). — Die in allen Tln. der Pflanze, besonders aber in den Rhizomen enthaltenen Alkaloide werden gewonnen, indem man die mit NH_3 durchfeuchtete Droge im Luftstrom trocknet und im Percolator heiß mit Chlf. auszieht. Den harzigen Abdampfrückstand dieser Chlf.-Auszüge behandelt man wiederholt mit verd. Essigsäure, engt die alkaloidhaltige filtrierte Fl. auf ein geringes Vol. ein, säuert stark mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Chlf. aus. Die hierbei abgeschiedenen Sulfate zerlegt man mit NH_3 und schüttelt mit Ä. aus. Beim Abdunsten gibt die äth. Lsg. opake Warzen von *Protopin*, $C_{20}H_{19}NO_5$, Smp. 204°, sowie durchscheinende Prismen von *Betahomochelidonin*, $C_{21}H_{21}NO_5$, Smp. 158,5°. Die Kristalle der erstgenannten Verb. sucht man mechanisch aus, kocht sie mit A. aus und reinigt sie durch Um-

[1]) Pharm. Rev. **18**, 266—268. — [2]) Pharm. J. **65**, 34—35; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 387—388.

llisieren aus A. + Chlf. Das Betahomochelidonin wird erst aus ann aus Essig-Ä. umkristallisiert. Die Mutterlaugen geben noch e Mengen von Protopin. Neben Betahomochelidonin wird noch *Chelerythrin*, ($C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$), erhalten, das infolge seiner rlöslichkeit in Essig-Ä. sich von ersterer Verb. trennen läßt und ge Aggregate bildet. *Sanguinarin* scheint nur in sehr geringer vorhanden zu sein. *Tr.*

Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck. Beitrag zur Kenntnis lkaloide aus Boccania cordata[1]). — Vff. wiesen in den Rhizomen ccania cordata das Vorhandensein von *Protopin*, *β-Homochelidonin* on *Chelerythrin* nach. Das Vorhandensein von *Sanguinarin* konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. *Protopin*, $C_{20}H_{19}NO_5$, weiße, ge Konglomerate oder durchsichtige, monokline Prismen aus A.-Chlf., frisch gefällten Zustande in Ä. sll., im kristallinischen Zustande en in Ä. äußerst wl., Smp. 208° (korr.). *β-Homochelidonin*, $C_{21}H_{21}$ zu Warzen gruppierte, farblose, nadelige Kristalle, sll. in Chlf., ll. igester, Smp. 158,5° (korr.) *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4 . C_2H_5OH$, ichtige Kristalle aus Essigester, rosettenförmig angeordnete prische Kristalle aus einem Gemisch von Essigester und A., welche inend 1 Mol. Kristall-A. enthalten, Smp. 203°. *Wt.*

O. Schlotterbeck. Adlumia cirrhosa, eine neue Protopin de Pflanze[2]). — Vf. isolierte aus der zu den Fumariaceen bzw. zu paveraceen gehörenden Adlumia cirrhosa ein *Alkaloid* in weißen n oder farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen, fast unl. in d P.-Ä., schwer l. in A., sehr wl. in Ä., ll. in Chlf., Smp. 207° Es färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot bis gelblich rot, mit konz. in der Wärme gelb, mit Erdmanns Reagens schön blauviolett. *ppelsalz*, dunkelgelbe Sphärokristalle. *Au-Doppelsalz*, rotbraune, rtige Büschel. Das Alkaloid ist identisch mit dem aus Bocconia isolierten *Protopin*, welches wieder mit dem in den Fumariaceen mmenden *Fumarin* wahrscheinlich identisch ist. *Wt.*

M. Vargas-Vergara. Chinarinde[3]). — Vf. wies darauf hin, e von den kalten Anden aus Columbia herstammenden China- jetzt reicher an *Chinin* sind als früher, daß sie dagegen fast *inchonidin* mehr enthalten. *Wt.*

d. H. Skraup. Zur Konstitution der Chinaalkaloide. (VI. Mit- .) Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie). — Vf. wies nach, daß die *Cincholoiponsäure* die ihr von Königs riebene Konstitution einer *Piperidin-3-methylsäure-4-äthylsäure* indem er dieselbe in eine stickstofffreie Säure überführte, welche nstitution einer *Pentandisäure-2-methyl-3-äthylsäure* besitzt. *Di- incholoiponsäure-Diäthylester*, $C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2(CH_3)_2$, aus dem hylmethylcincholoiponsäure-Diäthylester[5]) durch Abspaltung von mittelst 50%iger KOH bei 60°, farblose Fl. von schwach amin- n Geruch, schwer l. in W., Sdp.$_{16}$ 167 bis 168°, existiert in zwei n Modifikationen. *Pt-Doppelsalz*, $[C_{10}H_{15}NO_4 . (C_2H_5)_2]_2 . H_2PtCl_6$,

Ber. 33, 2802—2807. — [2]) Amer. Chem. J. 24, 249—253; Ber. 33, 801. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 11—12. — [4]) Wien. Akad. Ber. 109, —684. — [5]) Monatsh. Chem. 17, 389; JB. f. 1896, S. 1771.

schimmernde Blättchen. *Dimethylcincholoiponsäure*, $C_{10}H_{17}NO_4$, entsteht bei der Darst. des Esters neben diesem, weiße, kleine Kristalle, ziemlich ll. in W., unl. in absolutem, sehr schwer l. in 50%igem A., Smp. 286 bis 287°. *Au-Doppelsalz*, $C_{10}H_{17}NO_4 . HAuCl_4$, hellgelbe, schimmernde Blättchen, ll. in sd., schwer l. in kaltem W., Smp. 201 bis 202° unter Gasentw. *Trimethylcincholoiponsäureesterjodid*, aus dem Dimethylcincholoiponsäureester mit CH_3J, wurde nicht in reinem Zustande isoliert. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{15}H_{28}NO_4)_2PtCl_6$, matt orangegelbe, dünne Tafeln, sehr schwer l. in kaltem, ziemlich ll. in sd. W., Smp. 220 bis 222°. *Au-Doppelsalz*, $C_{15}H_{28}NO_4AuCl_4$, gelbe, glänzende, dünne Blättchen, Smp. 196°. *Pentandisäure-2-methyl-3-äthylsäure*, $C_8H_{12}O_6$, durch Spaltung der Dimethylcincholoiponsäure mit KOH und synthetisch aus dem Methylglutaconsäureester mit Natriummalonsäureester, anscheinend scharfkantige Tafeln, welche nach Messungen von Ippen dem monoklinen Kristallsystem angehören, sll. in W., ziemlich ll. in Ä., sehr schwer l. in Bzl., Smp. 138,5 bis 140°. Von ihren Salzen wurde kein einziges kristallisiert erhalten. Die neutralen K-, Na- und NH_4-Salze sind zerfließliche Öle, sll. in W., schwer l. in A. *Wt.*

Wilhelm Königs. Überführung von China-Alkaloiden in Derivate des γ-Phenylchinolins [1]). — Vf. hat seine früheren Mitteilungen [2]) über die Umwandlung des *Apocinchens* und des *Apochinens* in Derivate des *γ-Phenylchinolins* und die dabei sich bildenden Zwischenprodd. ergänzt. Das beim Erwärmen von salzsaurem Cinchonin oder Cinchonidin in Chlf.-Lsg. mit PCl_5 entstehende Cinchoninchlorid bzw. Cinchonidinchlorid geht beim Kochen mit alkoh. KOH in *Cinchen*, $C_{19}H_{20}N_2$, über, welches sich beim Kochen mit konz. HBr (1,49) in das *Apocinchen*, $C_{19}H_{19}NO$, verwandelt. Der Äthyläther [3]) desselben wird mit verd. HNO_3 zu *Äthylapocinchensäure* oxydiert, welche beim Kochen mit konz. HBr *Homapocinchen*, $C_{17}H_{15}NO$, liefert. Bei der Oxydation mit MnO_2 und H_2SO_4 dagegen liefert er 3 Prodd., das *Ketoäthylapocinchen*, die *Äthylapocinchensäure* und das *Lacton* einer *Äthylapocinchenoxysäure*, welches letztere sich mit HJ und P leicht zu Homapocinchen red. läßt und beim Erwärmen mit BrONa in *Chinolinphenetoldicarbonsäure* übergeht. Bei der Oxydation des Homapocinchen-Äthylesters mit MnO_2 und H_2SO_4 entstehen 2 Prodd., das *Ketoäthylhomapocinchen* und die *Äthylhomapocinchensäure*. Das Ag-Salz der letzteren spaltet beim Erhitzen auf 280 bis 290° CO_2 ab und liefert ein *Chinolinphenetol*, $C_9H_6N . C_6H_4OC_2H_5$, welches durch konz. HBr zu dem dem Apocinchen zugrunde liegenden *Phenolchinolin*, $C_9H_6N . C_6H_4OH$, verseift wird, das sich als völlig identisch mit dem von Besthorn, Jaeglé und Banzhaf [4]) synthetisch dargestellten *γ-o-Phenolchinolin (γ-o-Oxyphenylchinolin)* erwies. Das *Apochinen*, $C_{19}H_{19}NO_2$, welches analog dem Apocinchen aus dem Chininchlorid bzw. Conchininchlorid erhalten wird, ist anzusehen als *p-Oxy-* oder *Bz-3-Oxyapocinchen*, d. h. als Apocinchen, in welchem der p-Wasserstoff im Benzolkern des Chinolinrestes durch OH ersetzt ist. Beim Erhitzen des Apochinens mit Chlorzinkammoniak wird dieses OH gegen die NH_2-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 1—46. — [2]) Ber. 26, 713; 27, 900; JB. f. 1893, S. 1625; f. 1894, S. 1882. — [3]) Comstock und Königs, Ber. 20, 2674; JB. f. 1887, S. 2209. — [4]) Ber. 27, 3035; JB. f. 1894, S. 2088.

Gruppe vertauscht, und es entsteht das mit dem Amidoapocinchen isomere *Bz. 3-Amidoapocinchen*, welches durch Behandeln in absolut alkoh. Lsg. mit $NaNO_2$ und dann mit Cu-Pulver [1]) in *Apocinchen* übergeführt wird. *Apocinchen*, $C_{19}H_{19}NO$, farbloses Kristallpulver, Smp. 209 bis 210°. *Nitroapocinchen*, $C_{19}H_{18}N_2O_3$, durch Eintragen von $NaNO_2$ in die Eisessiglsg. des Apocinchens, farblose Nädelchen, Smp. etwa 228° unter Zers. *Na-Salz*, $C_{19}H_{17}NaN_2O_3 . 1^1/_2 H_2O$, orangerote Kristallmasse. *Pt-Doppelsalz* $(C_{19}H_{18}N_2O_3)_2 . H_2PtCl_6$, orangegelbes Kristallpulver. *Amidoapocinchen*, $C_{19}H_{18}(NH_2)NO$, durch Red. der Nitroverb. mit Sn-Salz und konz. HCl, farblose Nädelchen, Smp. 220°, gibt zwei Reihen von Salzen: mit verd. Essigsäure und mit verd., zur völligen Lsg. nicht hinreichenden Mineralsäuren rotgefärbte, dagegen mit überschüssigen Mineralsäuren hellgelb gefärbte. *Isomeres Mononitroapocinchen*, durch Eintragen von Apocinchen in ein Gemisch von Eisessig und HNO_3 (1,38), gallertartige Masse, sll. in A., Chlf., schm. unter 100° unter Gasentw. *HCl-Salz*, $C_{19}H_{18}N_2O_3 . HCl . 3H_2O$, farblose, glänzende Blättchen. *Tetrahydroapocinchen*, $C_{19}H_{23}NO$, durch Reduktion von Apocinchen mit Sn und HCl, hellgelbe, harzige Masse. *Diacetyltetrahydroapocinchen*, $C_{23}H_{27} . NO_3$, farblose Nädelchen, sll. in Chlf., ll. in A., Ä., Bzl., Smp. 133 bis 135°. *Ketoäthylapocinchen*, $C_9H_6N . C_6H_2(-OC_2H_5, -COCH_3, -C_2H_5)$, farblose Wärzchen, kaum l. in W., ll. in A. und Ä., Smp. 104 bis 106°, geht beim Kochen mit konz. HBr (1,49) in Homapocinchen über. *Lacton der Äthylapocinchenoxysäure*, $C_6H_6N . C_6H_2(-OC_2H_5, -CO-O, -CH-CH_3)$ [O und CH durch Klammer verbunden], farblose Kriställchen, schwer l. in W., Ä., ziemlich ll. in sd. A., Smp. 212 bis 213°, gibt beim Kochen mit konz. HBr das *Lacton der Apocinchenoxysäure*, $C_9H_6N . C_6H_2(-OH, -CO-O, -CH-CH_3)$ [O und CH durch Klammer verbunden], farblose, verfilzte Nädelchen, Smp. gegen 274°, und beim Behandeln mit BrONa *Chinolinphenetoldicarbonsäure*, $C_9H_6N . C_6H_2(-OC_2H_5, -COOH, -COOH)$, voluminöse, weiße Kristalle. *K-Salz*, $C_{19}H_{13}NO_5K_2$, seideglänzende, farblose Nadeln. *Na-Salz*, farblose Kristallkrusten. *Ag-Salz*, kaum l. Niederschlag. *Anhydrid*, $C_{19}H_{13}NO_4$, mittels Acetylchlorids, farblose, feine, verfilzte Nadeln, Smp. 210 bis 211°. *Ketoäthylhomapocinchen*, $C_9H_6N . C_6H_3(-OC_2H_5, -COCH_3)$, farblose Kristalle, ll. in A. und Ä., kaum l. in W., Smp. 107 bis 109°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{19}H_{17}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, schöne, lange, rötlichgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln. *Äthylhomapocinchensäure*, $C_9H_6N . C_6H_3(-COOH, -OC_2H_5)$, Smp. 253 bis 254°. *Chinolinphenetol*, $C_9H_6N . C_6H_4(OC_2H_5)$, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, kaum l. in W., ll. in A., Ä. Smp. 80 bis 81°. *Chinolinphenol*, $C_9H_6N . C_6H_4(OH)$, Smp. 207 bis 208°. *HCl-Salz*, sternförmig gruppierte, gelbe, glänzende Kriställchen, Smp. gegen 260°. *HBr-Salz*, federartig angeordnete, gelbe Kriställchen, Smp. 274°. *Bz-3-Amidoapocinchen*, $NH_2 . C_9H_5N . C_{10}H_{12}(OH)$, Kristallkrusten, Smp. 229 bis 230°. *HCl-Salz*, goldgelbe Kriställchen. *Bz-3-Amidoäthylapocinchen*, $NH_2 . C_9H_5N . C_{10}H_{12}(OC_2H_5)$, mittels Jodäthyls in alkalisch-alkoh. Lsg., wenig gefärbte Kriställchen, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Smp. 148 bis 150°. *Dihydrocinchen* [2]), $C_{19}H_{22}N_2$, findet sich in den Mutterlaugen vom Apocinchen, farblose

---

[1]) S. Gattermann, Ber. 23, 1219; JB. f. 1890, S. 1055. — [2]) Königs, Ber. 27, 1504; JB. f. 1894, S. 1885.

Kristalle, Smp. 145°. *Pt-Doppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2 . H_2PtCl_6$, gelbrotes, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver, schm. noch nicht bei 265°. *Pikrat*, Smp. 197°. Beim Erhitzen mit 25%iger wäss. H_3PO_4 spaltet das Dihydrocinchen sich nach der Gleichung: $C_{19}H_{22}N_2 + 2H_2O = C_{10}H_9N + C_9H_{17}NO_2$ in Lepidin und Cincholoipon. *Wl.*

A. Kreidmann in Altona a. E. Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen caffeïn- und chininhaltigen Präparates. [D. R.-P. Nr. 106496][1]). — *Salzsaures Chinin* und freies *Caffeïn* werden unter Vermeidung höherer Temperaturen in W. gelöst und die konz. Fl. der Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Die Lsg. des Präparates in W. oder Öl soll für sich oder in Verb. mit stark wirkenden Alkaloiden in der Therapie insbesondere zu Subcutaninjektionen verwendet werden. *Oett.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. Chininhydrochlorid und Coffeïn[2]). — Mit dem Namen Basicin ist von Kreidmann eine Verb. bezeichnet worden, die durch Zusammenschmelzen von 2 Tln. Chininhydrochlorid mit 1 Tl. Coffeïn entsteht und andere physikalische Eigenschaften besitzt als die einzelnen Bestandteile, vor allem aber viel leichter l. ist in W. als die Bestandteile. Vff. zeigen nun, daß auch dieses Zusammenschmelzen noch nicht einmal nötig ist, sondern daß auch ein Gemenge der beiden Bestandteile im Verhältnis 2 : 1 sich in ihrem eigenen Gewichte W. bei leichter Erwärmung löst und auch beim Abkühlen gelöst bleibt. *Tr.*

Prunier. Über das Glycerinphosphat des Chinins[3]). — Neutrale und saure Glycerinphosphate des Chinins haben bisher in kristallinischem Zustande nicht erhalten werden können. Zu einem *basischen Glycerinphosphat des Chinins* gelangte Vf. nach folgender Methode. Zu einer Lsg. von Oxalsäure gibt man nach und nach eine gesättigte Lsg. von glycerinphosphorsaurem Ca, indem man von letzterem einen kleinen Überschuß anwendet, und fügt zu dem klaren Filtrat nach und nach einen geringen Überschuß von Chininhydrat, das in W. suspendiert ist. Die Fl. bleibt so lange stehen, bis sie Lackmus gegenüber alkalisch reagiert, dann erhitzt man, um das Salz zu lösen, und läßt das Filtrat erkalten. Aus letzterem erhält man das basische Salz in Nadeln, mit $5H_2O$ kristallisierend. Bei 60° bräunt sich das Salz und beginnt sich zu zers. Es enthält in 100 Tln. 70 Tle. Chinin, 19 Tle. Glycerinphosphorsäure und 11 Tle. W. Es löst sich in 600 Tln. kaltem und 100 Tln. sd. W., ist ll. in A., Glycerin und Säuren, weniger l. in Ä. und Chlf. und schm. gegen 150°. Eine bestimmte Formel ließ sich bisher für dieses Salz noch nicht aufstellen. *Tr.*

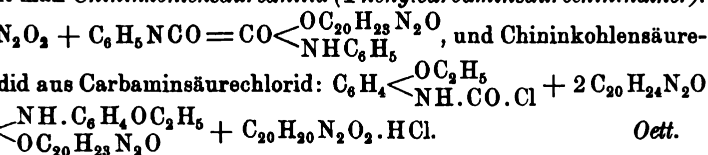
Prunier. Über das Glycerinphosphat des Chinins[4]). — Vf. bespricht die Prüfung dieses Salzes auf Verunreinigungen und schlägt zur Bestimmung des Chinins und der H_3PO_4 folgendes Verfahren vor. 2 g des Salzes bringt man mit 10 bis 15 ccm HNO_3 in Lsg. und fällt das Chinin mit einer 6 g Alkali enthaltenden NaOH. Das abgeschiedene Chinin sammelt man, wäscht es, trocknet bei 110° und bringt es zur Wägung. In einem aliquoten Tl. der gesamten Fl. bestimmt man H_3PO_4.

---

[1]) Patentbl. 21, 214. — [2]) Apoth.-Zeitg. 15, 316. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 272—276. — [4]) Daselbst, S. 309—312.

man mit HNO_3 übersättigt, 2 bis 3 g Salpeter zufügt und zur e dampft. Um eine weiße Asche zu erhalten, befeuchtet man holt mit HNO_3 und bestimmt in der geschmolzenen Masse die . Einen anderen Tl. der Fl. kocht man mit $NaOH$, um das Lsg. noch enthaltene Chinin zu fällen, sammelt dasselbe und t die letzten Reste des Alkaloids durch Ausschütteln mit Ä. oder Das gesamte Alkaloid wird dann nach dem Waschen und Trocknen n. Ein Teil des in obigem Salze enthaltenen Chinins ist direkt Kälte durch $NaOH$ fällbar, der andere Tl., der in Form eines vorliegt, erst nach der Verseifung mit überschüssigem Alkali in ärme. *Tr.*

ereinigte Chininfabriken, Zimmer und Co., G. m. b. H. in urt a. M.-Sachsenhausen. Verfahren zur Herstellung von Sub- nsprodukten des Chininkohlensäureamids. [D. R.-P. Nr. 109259][1]). rch Einw. von Chinin oder anderen Chinaalkaloiden auf sub- te Isocyanate oder auf substituierte Carbaminsäurechloride erhält *rivate* des *Chininkohlensäureamids,* welche kaum einen Geschmack n und wie ihre Salze in der Medizin Verwendung finden sollen. lt man *Chininkohlensäureanilid (Phenylcarbaminsäurechininäther):*



$$N_2O_2 + C_6H_5NCO = CO<^{OC_{20}H_{23}N_2O}_{NHC_6H_5}$$, und Chininkohlensäure-

did aus Carbaminsäurechlorid: $$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.CO.Cl} + 2\,C_{20}H_{24}N_2O$$

$$<^{NH.C_6H_4OC_2H_5}_{OC_{20}H_{23}N_2O} + C_{20}H_{20}N_2O_2.HCl.$$ *Oett.*

lius Orient. Chininum lygosinatum[2]). — Dieses Chininsalz wird Umsetzung von Natriumlygosinat, $C_6H_4(ONa).CH:CH.CO.CH$ $H_4(ONa)$, mit Chininsalzen gewonnen und enthält an Stelle der atome zweimal den Chininrest $C_{20}H_{25}O_2N_2$. Das Präparat bildet rphes orangegelbes, schwach aromatisch riechendes Pulver vom 14°. Durch Säuren und Alkalien wird es zers. In W. ist es in A. bis auf 15 Proz., in Öl bis auf 5 Proz. l., Bzl. und sen es leicht, von Ligroin wird es schwer gelöst. Es besitzt ntötende Wirkung und dürfte sich bei der Wundbehandlung in on Gaze, Salbe und Streupulver eignen. Entdeckt ist dieses t von Fabinyi, bakteriologisch geprüft von Filep. *Tr.*

v. Miller und G. Rohde. Beiträge zur Kenntnis der China- e[3]). — Vff. suchten eine Entscheidung zwischen den in Frage en beiden *Cinchonin-* und *Cinchotoxin*-Formeln dadurch herbei- n, daß sie die Einw. von überschüssigem Amylnitrit auf Cincho- Ggw. von Na-Äthylat studierten. Dabei entsteht, wie Josef er fand, keine Diisonitrosoverb., sondern eine *Nitrosoisonitrosoverb.*, den Formeln mit nur zweigliedriger Brücke zwischen Chinolin- eridinkern der Vorzug zu geben ist. Das bei der Einw. von nur Amylnitrit auf Cinchotoxin in Ggw. von Na-Äthylat entstehende *socinchotoxin* zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, eine Reihe ger Verbb. zu bilden. Bei der Einw. von Jodmethyl gibt es s zu erwartende HJ-Salz, sondern ein Prod., das den Charakter

---

Patentbl. 21, 626. — [2]) Pharm. Post 33, 597—598. — [3]) Ber. 33, 37.

eines quaternären Jodmethylats besitzt und beim Beh
Äthylat eine Verb. liefert, welche mit dem *Isonitros*
identisch zu sein scheint. Wie Ernst Fussenegger
sich das *Chinotoxin* dem Cinchotoxin in allen Beziehu
sprechend, und König zeigte, daß das gleiche auc
spaltungsprod. des *Cinchotins* gilt, welches in der gle
das *Cinchotoxin* und das *Chinotoxin* erhalten wird.
J. Brunner noch die völlige Identität des *Cinchotoxins*
nicins von Pasteur[1]) nach. *Isonitrosocinchotoxin*, C_{19}
Kristallwarzen, Smp. 169 bis 170°. *HCl-Verb.*, $C_{19}H_{21}N_3O_2$
Essigsäureverb., $C_{19}H_{21}N_3O_2 . CH_3COOH$, Smp. 200°.
$C_{19}H_{21}N_3O_2 . CH_3J$, Prismen und plattenförmige, zu D
Kristalle aus Methyl-A., Smp. 235°. *Nitrosoisonitrosocinc*
N_4O_3, dicke, kleine Prismen aus A. oder Aceton, Smp
Liebermannsche Nitrosork. *Chinotoxin*, durch 32-
Kochen von Chinin mit Essigsäure und W., gelblichbraun
lisierendes Öl, erwies sich als völlig identisch mit de
Pasteur[3]). Beim Behandeln desselben mit p-Bror
wurden drei verschiedene Kristallausscheidungen erhalte
schm. Wärzchen, feine gelbe Nädelchen und weiße Wärzc
ersteren stellen wahrscheinlich die geometrisch isomer
Hydrazons, $C_{26}H_{29}N_4BrO$, dar. *Nitrosochinotoxin*, $C_{20}H$
Nädelchen, Smp. 94°. *Hydrazon*, $C_{26}H_{29}N_5O_3$, Smp. 1
nitrosoverb. des Chinotoxins, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, große, wass
aus A., Smp. 186°. *Methylchinin*, durch Methylierung
sirupöses Öl. *Jodmethylat des Methylchinins*, $C_{22}H_{29}N_2C$
wasserfrei oder mit 1 Mol. Kristallwasser, Smp. 180°.
toxin, $C_{20}H_{23}N_3O_3$, gelbliche, konzentrisch gebaute Wär
bis 170°. *HCl-Verb.*, große, tafelförmige Kristalle, Sm
säureverb., weißer, kristallinischer Niederschlag. *Jodme*
N_3JO_3, Smp. 175°, geht beim Behandeln mit Na-Äthyl
über, welche die empirische Zus. eines *methylierten Ison*
besitzt. Dieselbe ist ein gelblicher, amorpher, zwisch
schm. Körper und gibt ein bei 169 bis 170° schm. Jodı
N_3JO_3, das sich mit dem Jodmethylat der Isonitrosov
chinins völlig identisch erwies.

Rud. Wegscheider. Über die Umlagerung des C
Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung[4]). — Be
lagerung des *Cinchonins* durch Halogenwasserstoffsäure
daß aus dem von Skraup nachgewiesenen konstanten
verhältnis sich ergibt, daß die beiden bei der Einw. von
stoffsäuren auf *Cinchonin* eintretenden Rkk. (Anlagerung u
Nebenrkk. sind, an welchen dieselben Stoffe im gleichen
beteiligt sind. Man kann annehmen, daß nicht dissoziierte
stoffsäure addiert wird und daß die Umlagerung durch
ziierte Halogenwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt

---

[1]) JB. f. 1853, S. 473. — [2]) Ber. **28**, 1070; JB. f. 1895, S
1853, S. 473. — [4]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 248—274; Zeits
34, 290—311.

lagerungs- und der Umlagerungsrk. kann ein ursächlicher Zu-hang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kineti-Vorstellung, welche auch mit der Unabhängigkeit des Umwand-rhältnisses von der Temperatur im Einklang steht. Katalytische unigungen in homogener Lsg. lassen sich durch die Annahme , daß bei jeder chemischen Rk. eine kontinuierliche Folge von nzuständen durchlaufen wird und daß der Katalysator, indem er reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der nzustände derart verändert, daß die Rk. ermöglicht oder be-gt wird. *Wt.*

. H. Skraup, H. Copony und G. Medanich. Zur Konstitution socinchonins [1]). — Vff. stellten das *β-Isocinchonin* nach dem Vor-n O. Hesse [2]) durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Cinchonin dar, pröde Prismen oder Nadeln aus Ä. *HBr-Salz des Hydrobrom-chonins,* $C_{19}H_{23}BrN_2O.(HBr)_2$, vermittelst HBr, ungefärbte, derbe, rismen, schwer l. in A., leichter in W., Smp. 242°. *Hydrobrom-chonin,* $C_{19}H_{23}BrN_2O$, aus dem HBr-Salz mit NH_3, Smp. 174°, sich als identisch mit dem Hydrobromcinchonin. *Jodmethyl-β-onin,* $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$, durch Erhitzen der Base in methylalkoh. t CH_3J im geschlossenen Rohre, farblose Kristalle, Smp. 232,5°. *choninjodhydrat,* $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.H_2O$, durch Umsetzung des lzes mit KJ, farblose Nadeln, Smp. 217°, gibt beim Erhitzen in g. von Methylalkohol und Chlf. mit CH_3J im geschlossenen Rohre *vasserstoffsaure β-Isocinchoninmethyljodid,* $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.CH_3J$, eine Nadeln, Smp. 196°. Aus dem Salze die Base abzuscheiden, nicht. Hiernach bildet das β-Isocinchonin zwei isomere, quater-methylverbb. und ist also, ebenso wie das Cinchonin, eine zwei-tiäre Base. Phenylhydrazin wirkt auf das β-Isocinchonin eben-ein wie auf das Cinchonin. Beim Erhitzen in Gestalt des sauren lagert das β-Isocinchonin sich in das *β-Isopseudocinchonicin,* N_2O, um, welches mit Phenylhydrazin nicht reagiert, aber ein z und ein saures und ein neutrales HJ-Salz bildet und beim Be-mit konz. HJ eine sll. amorphe und sehr zersetzliche Verb. liefert. *lz,* $C_{19}H_{22}N_2O.HCl.3H_2O$, große, derbe Kristalle. *Saures HJ-* $_9H_{22}N_2O.(HJ)_2.3H_2O$, schöne, große, meist strahlig angeordnete tark hygroskopische Kristalle, ll. in W. und A., Smp. 163,5 bis *Neutrales HJ-Salz,* $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.2H_2O$, feine Prismen aus W. Oxydation des β-Isocinchonins mit CrO_3 entsteht neben *Cin-äure* eine *β-Isomerochinen* genannte Verb., welche zwar die gleiche sitzt wie das bei der Oxydation des Cinchonins entstehende Mero-mit demselben aber bestimmt nicht identisch ist. Die Base, so-h das HCl-Salz sind amorph. *Au-Doppelsalz,* $C_9H_{16}NO_2.AuCl_4$, goldglänzende Prismen, Smp. 180° unter Gasentw. Hierdurch gestellt, daß bei der Umwandlung des Cinchonins in β-Isocin-die sogenannte zweite Hälfte des Mol. eine Umlagerung erfährt. e strukturell oder nur geometrisch vor sich geht, muß vorläufig hieden bleiben. *Wt.*

Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 390—412. — [2]) Ann. Chem. 260, 213; 890, S. 2099.

Zd. H. Skraup und R. Zwerger. Über α- und β-
— Vff. fanden, daß das α- und *β-Isocinchonicin*, ebens
chonin, HJ zu addieren vermögen, wonach in denselben,
dem Cinchonin, eine Doppelbindung anzunehmen ist. D
stehenden HJ-Additionsprodd. erwiesen sich als völlig iden
jenigen des Cinchonins. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$
β-Isocinchonin, ebenso wie das Cinchonin, von flüchtig
Ameisensäure, wonach in ihnen auch die Vinylgruppe a
Während das Cinchonin, welches das O-Atom als Hydrox
Acetylchlorid, Benzoylchlorid, PCl_5, Phenylisocyanat rea
alle diese Rkk. bei dem α- und *β-Isocinchonin*, weshalb das
der OH-Gruppe in ihnen nicht erwiesen ist. Sie besitzen a
Ketoeigenschaften, da sie nicht mit Phenylhydrazin rea
besitzen sie aber, gleich dem Cinchonin, die Fähigkeit, b
ihrer sauren Sulfate sich zu isomerisieren, wobei das α-
zwei Basen, das *α-Isocinchonicin* und das *α-Isopseudocincho*
während das β-Isocinchonicin nur eine Base liefert. Bei
liefern α- und β-Isocinchonin neben Cinchoninsäure dem *M*
liche Prodd. *Saures jodwasserstoffsaures α-Isohydrojodcincho*
$.(HJ)_3$, aus dem sauren HJ-Salze des α-Isocinchonins mit
Gew. 1,7, gelbes Kristallpulver, sehr schwer l. in absolut
in sd. W., Smp. 229 bis 230°. *α-Isohydrojodcinchonin*, aus
mit NH_3, feine Prismen, Smp. 162 bis 163°. *Saures jodw*
β-Isohydrojodcinchonin, gelbe Kristalle, Smp. 229 bis 230°.
cinchonin, Smp. 154°, ist in A. etwas leichter l. als die α-V
HCl-Salz des Cinchoninchlorids, $C_{19}H_{21}N_2Cl.HCl$, gan
verfilzte Nädelchen, sll. in W., etwas weniger in A., Smp.
Cinchoninchlorid, $C_{19}H_{21}N_2Cl.2H_2O$, aus dem HCl-Salz
mit NH_3, Smp. 82 und 72° im wasserfreien Zustande. *α*
chonicin, $C_{19}H_{22}N_2O$, wurde nicht kristallisiert erhalten, S
reagiert nicht mit Phenylhydrazin. *Neutrales HJ-Salz*, C
$.H_2O$, prismatische Tafeln, schwer l. in kaltem W., Smp
(korr.). *Saures HJ-Salz*, ll. in kaltem W. *Oxalat*, $(C_{19}H_{22}$
$.6H_2O$, schöne, weiche Schüppchen, schwer l. in kalten
α-Isocinchonicin, konnte weder selbst, noch in Gestalt irge
kristallisiert erhalten werden, gibt mit Phenylhydrazin ein

Gordin und Prescott. Extraktion und Bestimmung
— Vff. extrahieren die Droge (25 g) im Soxhlet mit A. (9
zweistündigem Extrahieren wird der A. abdestilliert, der ö
mit 10 ccm heißem W. aufgenommen und die nicht filtrierte
trichter nach Zusatz von 2 bis 3 ccm P.Ä. geschüttelt.
20 Min. langem Stehen schwimmt dann das Öl auf eine
Schicht, die man abfließen läßt. Man schüttelt dann w
10 ccm W., trennt die wäss. Fl. und entfernt aus der wä
Wasserbade den P.Ä. Dann gibt man die Fl. in den
zurück, fügt 2 bis 3 ccm P.Ä. hinzu und bringt die abges
dem man wie vorher verfahren, mit der ersten wäss. Fl. z
Waschen des Öles mit W. wird so lange wiederholt, bis i

[1]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 413—441. — [2]) Pharm. Re

n mehr enthalten ist, was man durch Prüfung mit Mayers oder
rs Reagens feststellt. Die vereinigten wäss., trüben Fll. verd.
f 100 ccm, gibt 1 bis 2 g Talk zu, schüttelt kräftig und filtriert
in trockenes Filter. 80 ccm des klaren Filtrats werden hierauf
mit Chlf. ausgeschüttelt. Die Chlf.-Lsg. befreit man vom Chlf.
timmt dann das Colchicin gravimetrisch oder volumetrisch. *Tr.*

scoride Vitale und Cesare Stroppa. Beitrag zum chemisch-
gischen Studium des Coniins [1]). — Vff. beschrieben das Verhalten
iins gegen Metallsalzlsgg. und verschiedene Reaktive und zeigten,
Identifizierung von Coniin sich auch folgende zwei neue Farb-
utzen lassen: 1. Bringt man einige Tropfen einer Lsg. von $KMnO_4$
n konz. H_2SO_4 (200 g) auf etwas *Coniin* oder eines seiner Salze,
beim Umrühren mit dem Glasstabe die grüne Farbe der Lsg. in
tändige violette über, und 2. dampft man etwas *Coniin* mit einigen
konz. H_2SO_4 ein, so erhält man einen dunkelgelben, aromatisch
len Rückstand, der beim Zusatz einiger Tropfen KOH-Lsg. unter
nes charakteristischen Schierlingsgeruches ein rotbraunes Öl liefert.
eses Öl zur Trockne eingedampft, so hinterbleibt ein braunschwarzer
nd, der sich in konz. H_2SO_4 fast farblos löst, welche Lsg. auf
von wenig W. und NH_3 im Überschuß sich gelb färbt. *Wt.*

mes J. Dobbie, Alex. Lander und Photios G. Paliatseas.
aloide von Corydalis cava. Die Überführung des Corybulbins
dalin [2]). — Das *Corydalin*, $C_{18}H_{15}N(OCH_3)_4$, unterscheidet sich
n *Corybulbin*, $C_{18}H_{16}NO(OCH_3)_3$, durch den Mehrgehalt einer
ruppe. Es enthält 4, das Corybulbin dagegen nur 3 Methoxyl-
. Nach den Untersuchungen der Vff. enthält das *Corybulbin* eine
ppe und bildet eine *Monoacetylverb.*, $C_{18}H_{15}N(OCH_3)_3O(C_2H_3O)$.
z. HJ behandelt, liefern beide Alkaloide die gleiche *Phenolverb.*,
$N(OH)_4$.HJ. Durch Behandeln mit Jodmethyl und KOH in methyl-
sg. wird das *Corybulbin* in *Corydalin* übergeführt, und das so
e künstliche *Corydalin* erwies sich in seinen Eigenschaften und
als völlig identisch mit dem natürlichen Alkaloid. *Wt.*

artin Freund. Zur Kenntnis des Cotarnins [3]). — Beim Eintragen
arnin in wasserfreie HCN oder beim Einleiten von HCN in eine
otarninlsg. erhält man *Cyancotarnin* [4]), das leicht Jodmethyl auf-
unter Bildung von *Cyanhydrocotarninmethyljodid.* Dieses wird
lkali leicht in einen bei 235° schm. *Körper*, $C_{14}H_{19}N_2JO_4$, über-
, welcher bei weiterer Einw. von Alkali die *Verb.* $C_{14}H_{18}N_2O_4$
Ebenso wie mit HCN reagiert das Cotarnin auch mit H_2S bzw.
nter Bildung von *Cotarninsulfid* bzw. *Cotarninsuperoxyd. Cyan-*
, $C_{13}H_{14}N_2O_3$, prachtvolle Säulen aus A., ll. in Ä., Bzl., Chlf.,
, schwer l. in W., Smp. 95 bis 96°. *HCl-Salz*, kristallinische,
ei 100° unter Verlust von HCN in *Cotarninchlorid* übergehende
Cyanhydrocotarninmethyljodid, $C_{14}H_{17}N_2JO_3$, prachtvolle, derbe
e aus W., Smp. 204 bis 205° unter Zers. *Cotarninsulfid*, $C_{24}H_{28}$
weiße Masse, schwer l. in A., Bzl., kaum l. in Ä. und Ligroin,

---

L'Orosi **23**, 73—80; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 114—115. — [2]) Chem.
2, 299. — [3]) Ber. **33**, 380—389. — [4]) Siehe auch Hantzsch und
Ber. **32**, 3131; JB. f. 1899, S. 2306.

Smp. 146 bis 148° unter Zers., gibt mit Jodmethyl in Chlf.
jodid vom Smp. 180°. *Cotarninsuperoxyd*, $C_{24}H_{28}N_2O_8$,
A., Chlf., Bzl., schwer l. in Methylalkohol, sehr wl. in A
in W., Smp. ungefähr 140°, gibt mit Jodmethyl das bei 222°
methinmethyljodid und mit Essigsäureanhydrid die bei 20
hydrocotarninessigsäure.

A. Hantzsch und M. Kalb. Cotarnincyanid als P
Vff. haben das *Cotarnincyanid* in derselben Weise unte
Syndiazocyanide und auf diese Weise festgestellt, daß das
haft ein Pseudosalz ist mit Tendenz zur Ionisationsiso
Bildung von Ionen des Cotarniniumcyanids in wäss. Lsg.
der Vff. besitzt das *Cotarnincyanid* als solches unzweifel
eines organischen Cyanids und löst sich deshalb wie die S
in indifferenten Lösungsmitteln, wie Bzl. und Ligroin,
schwer in W.

Hermann Decker. Über einige Ammoniumverb
Formel des Cotarnins. (6. Mitteilung [2]). — Vf. zeigte, da
der Existenz des *Cotarnins* in wäss. Lsg. oder in fester F
Kette überflüssig ist, daß dagegen alles für die von ih
gestellte geschlossene Formel für das *Cotarnin* spricht.

A. Hantzsch. Zur Formel des Cotarnins [4]). —
gegen die von Decker [5]) an seine Versuche über das
knüpften Ausführungen.

Karl Greimer. Giftig wirkende Boragineenalka
fand bei der Untersuchung einiger Pflanzen aus der Familie
Cynoglossum, *Symphytum*, *Anchusa* und *Echium*, daß
offic., Anchusa offic. und Echium vulgare ein Alkaloid, C
halten ist, dessen HCl-Salz kristallinisch ist und mit Hg
Doppelsalze bildet. Die Wirkung des *Cynoglossins* ist cur
es die peripheren Nervenendigungen lähmt. Symphytu
ein Alkaloid, *Symphyto-Cynoglossin*, das in seinem chemi
dem Cynoglossin vollständig gleicht, aber eine andere W
indem es das Zentralnervensystem lähmt. Neben dem C
Symphyto-Cynoglossin enthalten genannte Pflanzen noch
besonders in den getrockneten Wurzeln vorhanden zu sein
dem findet sich in den vier untersuchten Pflanzen noch
genanntes *Glucosid*, welches zugleich die Eigenschaften
besitzt und beim Behandeln mit Säuren in *Glucose* und
fällt. Das *Consilidin* besitzt eine das Zentralnervensy
Wirkung. Das Spaltungsprod. des Consolidins, das *Cons*
falls ein Alkaloid und findet sich auch in den vier unters
präformiert. Sein HCl-Salz ist kristallinisch und seine W
leicht mit einziger Ausnahme des aus Anchusa offic. ge
das Zentralnervensystem lähmende und ungefähr dreima
des Consolidins. *Cynoglossin*, an der Luft rasch zerfließe

[1]) Ber. 33, 2201—2208. — [2]) Daselbst, S. 2273—2274. —
[2] 47, 223; JB. f. 1893, S. 1778. — [4]) Ber. 33, 3685—368
S. 2273; vgl. vorstehendes Referat. — [6]) Ber. 32, 3130; JB.
— [7]) Arch. Pharm. 238, 505—531.

; CO_2 absorbierende firnisartige Masse von eigentümlich honig- Geruch, die beim Stehen über H_2SO_4 kristallinische Struktur t, sll. in W. und A., ll. in Chlf. und Bzl., unl. in Ä. *HCl-Salz*, heln vereinigte lange, farblose Nadeln. *Pb-Doppelsalz*, schön aus- e gelbrote Kristalle, die nach Messungen von Schwarzmann gulären System angehören. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, ll. in W. Außer- ot das *Cynoglossin* mit Phosphorwolframsäure einen blaugrünen, nisch werdenden Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure einen nen, kristallinisch werdenden Niederschlag, mit Kaliumqueck- lid lange, schwefelgelbe Nadeln, l. in A. und Ä., mit Kaliumwis- d einen braunroten, kristallinischen Niederschlag, mit Jodjodkalium unkelbraunen Niederschlag, mit Gerbsäure einen amorphen, bräun- Niederschlag, mit $AuCl_3$ einen aus zierlichen Würfeln bestehen- onengelben Niederschlag. *Consolidin*, weiße, amorphe, harte, spröde ll. in W. und verd. A., unl. in Ä., Chlf., P. Ä., gibt mit Phosphor- änsäure einen gelblichgrünen, mit Phosphorwolframsäure einen zig weißen, mit Kaliumquecksilberjodid einen ebenfalls schmutzig mit Kaliumwismutjodid einen orangegelben, mit Jodjodkalium tgelben, mit Gerbsäure einen schmutzig gelben, amorphen Nieder- *Consolicin*, an der Luft zerfließliche und über H_2SO_4 zu einem spröden Firnis eintrocknende gelbliche Masse von schwach alka- Rk. und eigentümlich betäubendem Geruch, ll. in W., verd. A., zl., unl. in Ä. und P. Ä. *HCl-Salz*, vollkommen farblose, vier- hsstrahlige Sterne, l. in Bzl. und Chlf., gibt mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ oppelsalze. *Wt.*

Rauwerda. Beitrag zur Kenntnis des Cytisins und seiner Alkyl- [1]). — Das aus Cytisus Laburnum durch Extraktion gewonnene reinigt man am besten durch Dest. im Vakuum. $Sdp._2$ 218°, , erstarrende, zum Teil in feinen Nädelchen sublimierende Verb. sche Kristalle von prismatischem Habitus (aus A.) $a:b:c = 0{,}6768$ 74, starke Dispersion der optischen Achsen für verschiedene zeigend; mit thiophenhaltigem Nitrobenzol übergossen, gibt es violette Färbung. L. in W. von 16° 1:1,28, von 30° 1:0,51, in i 15° 1:2,05, bei 30° 1:1,76, in CH_3OH bei 15° 1:1,28, bei 30° in A. bei 8° 1:3,32, bei 26° 1:1,99, in Bzl. bei 17° 1:30,41, 1:21,06, in Aceton bei 17° 1:12,91, bei 30° 1:9,20, in Essig- ei 18° 1:9,16, bei 30° 1:7,73. $[\alpha]_D = -127°40'$ in 15%iger sg. bei 12°, —101° in 10%iger alkoh. Lsg. bei 15°, —63° in er Chlf.-Lsg. bei 18°, —117° 53' in 10%iger methylalkoh. Lsg. . In wäss. Lsg. nimmt die Drehung bis zu einer Konz. von . zu, fällt dann wieder bei höherer Konz. Beim Erhitzen mit m Rohr auf 100° entsteht *Methylcytisin*, durch Dest. im Vakuum t, lange, rhombische Säulen (aus A.), Tafeln mit $2H_2O$ (aus W.), , Chlf., A., Bzl. $[\alpha]_D$ —234° 10' in 10%iger wäss. Lsg., —167° —160° 10' (in Chlf.), —193° 5' (in Methylalkohol). Die spezi- Drehung erreicht ihr Maximum bei etwa 25 Proz. *Äthylcytisin*, *Cetylcytisin*, feine, weiße Nadeln (aus A.), Smp. 55 bis 56°, ll.

Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 161—173; Ref. Chem. Centr. 71, II,).

in A. und Chlf., unl. in W., $[\alpha]_D$ — 112° in 5%iger
— 122° 40′ in 5%iger methylalkoh. Lsg.

A. Rauwerda. Beitrag zur näheren Kenntnis
einiger seiner Alkylderivate[1]). — Zum Nachweis des
Vf. folgende Farbenrk: *Cytisin* und seine Salze färben
gießen mit 1 Tropfen dinitrothiophenhaltigem Nitroben
rot, welche Färbung reines Nitrobenzol nicht bewirkt.
schreibt er die Methyl-, Äthyl- und Cetylverb. des
aus den Samen von Cytisus Laburnum L., schöne, farbl
Säulen, welche nach Messungen von van Calker dem rh
schen System angehören. *Methylcytisin*, wasserhelle
gestreckte, prismatische Kristalle des rhombisch-hemi
aus A. oder dünne, tafelförmige, beinahe farblose, wasse
Kristalle aus W. Sowohl von dem Cytisin als auch
cytisin wurden die Löslichkeitsverhältnisse und das o
vermögen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt.
farblose, nicht kristallisierende Fl. *Cetylcytisin*, kleine,
A., l. in Chlf., absolutem A., Methylalkohol, unl. in W.
(unkorr.).

F. M. Litterscheid. Verhalten des Cytisins, des
Conhydrins zu Phenylsenföl[2]). — Vf. stellte die *Phenyl*
des *Cytisins*, *Carpaïns* und *Conhydrins* dar durch E
senföl auf diese 3 Basen. *Cytisin-Phenylthioharnstoff*, C[
=S, $-NH-C_6H_5$], farblose Prismen oder undurchsichti
unl. in kaltem W., wl. in kaltem A. und sd. W., zie
Smp. 254°. Als Nebenprod. entsteht noch *Phenylxan*
suche, den Cytisinphenylthioharnstoff zu spalten, zeig
eine relative Beständigkeit besitzt. *Carpaïnphenylth*
$(=C_{14}H_{24}O_2)$, =S, $-NH-C_6H_5$], feine, weiße, mikro
Büscheln angeordnete Nadeln, Smp. 107°. *Conhydrinp*
C[$-N(=C_8H_{16}O)$, =S, $-NH-C_6H_5$], farblose, spießig-blätt

H. Pommerehne. Über das Damascenin, eine
Samen von Nigella Damascena L.[3]). — Im Verfolg seine
über das *Damascenin*[4]) stellte Vf. einige Salze dessel
cenin, $C_9H_{11}NO_3$, gut ausgebildete, schwach gelbliche
cierende, eigentümlich narkotisch riechende, derbe Pris
A., Smp. 26°. *HCl-Salz*, $C_9H_{11}NO_3 . HCl . H_2O$, weiße,
in W. und A., fast unl. in Chlf. und Ä., Smp. 194 bis
inaktiv. *HBr-Salz*, $C_9H_{11}NO_3 . HBr . 2H_2O$, sehr schö
tafelförmige, meist zu Drusen vereinigte Kristalle o
seideglänzende Nadeln. *HBr-Salz*, $C_9H_{11}NO_3 . HBr . H$
sichtige Tafeln, Smp. 117 bis 118°. *Wasserfreies HB*
. HBr, derbe, durchsichtige, zu Drusen gruppierte N
durchsichtige Tafeln, Smp. 197 bis 199°. *HJ-Salz*, C_9H
sehr schöne, durchsichtige, farblose Tafeln, Smp. 112
freies HJ-Salz, $C_9H_{11}NO_3 . HJ$, sehr schön ausgebildet
sichtige Tafeln, Smp. 168 bis 169°. *Nitrat*, $C_9H_{11}N$

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 477—486. — [2]) Daselbst, S.
selbst, S. 531—555. — [4]) Daselbst 237, 475; JB. f. 1899,

büschelförmig gruppierte, derbe, H_2O-freie Nadeln oder große, ichtige, 2 Moll. Kristallwasser enthaltende, bei 93 bis 95° schm. ische Säulen. *Saures H_2SO_4-Salz*, $C_9H_{11}NO_3 . H_2SO_4$, kleine, durche Tafeln aus absolutem A., Smp. 203 bis 205°. *Neutrales H_2SO_4-* $(C_9H_{11}NO_3)_2 . H_2SO_4$, kleine, harte, durchsichtige, säulenförmige lle, Smp. 183 bis 185°. *Pikrat*, $C_9H_{11}NO_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, kleine, hellgelbe Nadeln, Smp. 189 bis 190°. *Pt-Doppelsalz* $(C_9H_{11}NO_3 . HCl)_2$ $4H_2O$, Smp. 197 bis 198°. Das Damascenin scheint eine Methoxyl- zu enthalten und bei der Einw. von alkoh. KOH und von Na_2CO_3 ol. Umlagerung zu erleiden, aber nicht verseift zu werden. *Damasethyljodid*, $C_9H_{11}NO_3 . CH_3J . 2H_2O$, rein weiße Kristalle, Smp. 168 0°. *Wasserfreies Damasceninmethyljodid*, gut ausgebildete Nadeln, 43 bis 145°. *Damasceninmethylchlorid*, kleine Nadeln, sll. in W. *ppelsalz*, $(C_9H_{11}NO_3 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, durchsichtige, rotbraune le, Smp. 181 bis 183°. *Au-Doppelsalz*, $C_9H_{11}NO_3 . CH_3Cl . AuCl_3$, ausgebildete, dunkelgelb gefärbte, durchsichtige, tafelförmige le oder große Nadeln, Smp. 153 bis 155°. *Damasceninmethyl-* aus dem Jodmethylat mit $AgNO_3$, derbe, meist zu Drusen gruppierte , Smp. 120 bis 121°. *$HgCl_2$-Doppelsalz des Damasceninmethyl-*s, zarte, glänzende, zu Drusen gruppierte, bei 145 bis 148° er-nde und bei 158 bis 160° schm. Nadeln. *Wt.*

[. Greshoff. Untersuchungen über das Echinopsin, ein neues lisiertes Alkaloid [1]). — Vf. isolierte aus 15 verschiedenen Echinops- das *Echinopsin*. Neben demselben fanden sich in den Pflanzen geringe Mengen von *β-Echinopsin*, Smp. 135°, *Echinopseïn* und *psfluoresceïn*. *Echinopsin*, $C_{11}H_9NO$, entweder 1 Mol. Kristall- enthaltende rhombische Kristalle oder wasserfreie, federartig zu-ngewachsene Nadeln, l. in 60 Tln. kaltem und 6 Tln. sd. W., in n. Ä. und 10 Tln. Bzl., ist optisch-inaktiv und wirkt giftig, Smp. *HCl-Salz*, $C_{11}H_9NO . HCl . 2H_2O$, große, rhombische Kristalle. *-Salz*, lange, 2 bis 8 Moll. Kristallwasser enthaltende Nadeln. *-Salz*, $C_{11}H_9NO . HNO_3 . 3H_2O$, enthält 3 Moll. Kristallwasser. , $(C_{11}H_9NO)_2 . C_2H_4O_2 . 4H_2O$, kristallisiert gut. *Pikrat*, gelber, linischer Niederschlag, sehr schwer l. in W., schm. gegen 215°. *-Doppelsalz*, ll. in sd. W., Smp. 204°. *HgJ_2-Doppelsalz*, $(C_{11}H_9NO$ HgJ_2, Smp. 178°. *Verb. mit J*, kaffeebraunes, kristallinisches Pulver, 35°. *Wt.*

. Greshoff. Phytochemische Studien. I. Über die Verbreitung kaloide in der Familie der Kompositen [2]). — Vf. hat von 150 von ntersuchten *Kompositenarten* 50 alkaloidhaltig gefunden. Das von üher untersuchte Alkaloid von Echinops Ritro, das *Echinopsin*, NO, kommt in den Früchten dieser Pflanze in einer Menge von Proz. vor. Rhombische Kristalle, wl. in Ä., ll. in Chlf., sd. Bzl. . W., Smp. 152°, gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. Von Salzen en wurden dargestellt: $C_{11}H_9NO . HCl . 2H_2O$; $(C_{11}H_9NO)_2 . H_2SO_4$ und $8H_2O$; $C_{11}H_9NO . HNO_3 . 3H_2O$; $(C_{11}H_9NO)_2 . C_2H_2O_4 . 4H_2O$

Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 360—363. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. —146; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1297.

und $(C_{11}H_9NO.HJ)_2.HgJ_2$. Die Giftwirkung des *Ech*
der einer Mischung von Strychnin und Brucin.

H. Beckurts. Über den Alkaloidgehalt javanischer
— Während E. Ewers[2]) in *Granatrinden* südeuropäisc
einen *Alkaloidgehalt* von 0,5 bis 0,7 Proz. gefunden hatt
denselben in *javanischen Granatrinden* zu 0,92 bis 0,98 I
wesentlich höher, als er ihn in den frischen, südfranzös
rinden gefunden hatte.

Amé Pictet und B. Athanasescu. Über das Lauda
zeigten, daß das unter den Alkaloiden des Opiums sich b
danosin d-N-Methyltetrahydropapaverin ist. Sie stellten d
des Papaverinchlormethylats mit Sn und HCl das N-Me
papaverin dar, welches sich als optisch-inaktiv erwies. Mi
sauren Salzes gelang es ihnen, dasselbe in seine optische
spalten, von denen die rechtsdrehende Modifikation sic
Laudanosin des Opiums völlig identisch zeigte. *Papav*
kleine, weiße Prismen, Smp. 65°. *Papaverinchlormethylat*
methylat mit frisch gefälltem AgCl. *N-Methyltetra*
$C_{21}H_{27}NO_4$, lange, blendend weiße Nadeln aus A. oder P
und sd. A., ll. in Bzl., Aceton, Methylalkohol, schwer l. i
W., Smp. 115°. *HCl-Salz*, weißes Pulver, Smp. etwa 12
salz, $(C_{21}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$, aus mikroskopischen, kleine
kettenartig angeordneten Kriställchen bestehendes gelbe
160° unter Zers. *Hg-Salz*, kleine, weiße Kügelchen, Sm
$C_{21}H_{27}NO_4.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, breite, durchsichtige, gel
174°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{27}NO_4.CH_3J$, große, farblose K
Chlf. und sd. W., unl. in Bzl., Ä., P.Ä., Smp. 215 bis 21
Smp. 202 bis 203°. *Chinasaures Salz des l-Laudanosins*,
durchsichtige Nadeln, sll. in W., A., Chlf., unl. in Ä., I
Chinasaures Salz des d-Laudanosins, amorpher, hellgelber,
sierender Firnis, l. in Ä. *l-Laudanosin*, Smp. 89°, $[\alpha]_D$
d-Laudanosin, Smp. 89°, $[\alpha]_D = +98{,}71°$, erwies sich a
dem Opiumlaudanosin, kleine, weiße, sternförmig gruppie
P.Ä., sll. in Chlf. und Aceton, ziemlich ll. in Ä., Bzl., i
leichter l. als die racemische Verb.

Amé Pictet und B. Athanasescu. Partielle Syn
danosins[4]). — Vffn. gelang es, ausgehend vom Papaver
das *Laudanosin*, $C_{21}H_{27}NO_4$, zu erhalten. Durch Redu
oder Chlormethylats des Papaverins erhielten sie eine te
der Formel $C_{21}H_{27}NO_4$, welche sich als das *N-Methyltetra*
erwies. Dasselbe ähnelt in seinen chemischen Eigensc
sonders in seinen Farbrkk. dem *Laudanosin*, unterscheide
demselben besonders durch seine optischen Eigenschafte
das Papaverin, inaktiv, während das *Laudanosin* rechtsd
stellt demnach die racemische Modifikation des *Lauda*
welche Annahme der Beweis dadurch geliefert wurde,
mit Hilfe des chinasauren Salzes das N-Methyltetrahyd

---

[1]) Arch. Pharm. **238**, 8—9. — [2]) Daselbst **237**, 49; JB.
— [3]) Ber. **33**, 2346—2353. — [4]) Compt. rend. **131**, 689—691.

ptisch-aktiven Komponenten zu zerlegen und ferner dasselbe durch
menbringen von l-Methyltetrahydropapaverin mit natürlichem
danosin darzustellen. *N-Methyltetrahydropapaverin*, lange, weiße
aus A., unl. in kaltem W. und den Alkalien, Smp. 115°. *HCl-*
Smp. 123°. *Pt-Doppelsalz*, Smp. 160°. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, Smp.
Pikrat, Smp. 174°. *Jodmethylat*, Smp. 215 bis 217°. *Jodäthylat*,
202 bis 203°. *l-Methyltetrahydropapaverin*, $[\alpha]_D = -105{,}42°$.
hyltetrahydropapaverin, $[\alpha]_D = +98{,}71°$. *Wt.*

Emile Leroy. Thermochemische Untersuchungen über die haupt-
hsten Opiumalkaloide [1]). — Vf. bestimmte die *Bildungs-* und *Ver-*
ungswärmen der 6 hauptsächlichsten Opiumalkaloide, des *Morphins*,
s, *Thebaïns*, *Papaverins*, *Narcotins* und *Narceïns*, und bestätigte
diese Messungen die zwischen einzelnen dieser Körper angenommenen
ungen, so diejenigen zwischen *Thebaïn* und *Morphin*, und die An-
, daß das *Codeïn* der Methyläther des Morphins ist. Die für das
erin, *Narcotin* und *Narceïn* gefundenen Bildungswärmen konnten
nicht für die Diskussion der Konstitution dieser Körper heran-
n werden. Die Messung der Neutralisationswärme des *Morphins*
rschiedenen Säuren zeigte, daß im Hinblick auf das Morphin diese
sich in der gleichen Reihenfolge ordnen wie bei den Alkalien.
estimmung der Bildungswärmen der Chlorhydrate dieser Basen im
und flüssigen Zustande ergab, daß das *Morphin* und *Codeïn*, die
m Phenanthren in Beziehung bringt, starke, dagegen das *Papaverin*,
tin und *Narceïn*, die man zum Isochinolin in Beziehung bringt,
che Basen sind. Die Einw. von Alkali auf die Alkaloide zeigte,
s *Morphin* eine schwache Phenol-, das *Narceïn* eine schwach saure
ion besitzt, wodurch die basische Funktion derselben vermindert
Hieraus ergibt sich auch, daß es in dem Codeïn das Phenylhydroxyl
orphins ist, welches ätherifiziert ist. Die thermochemische Unter-
g der Fällung der Alkaloide vermittelst NH_3 aus ihren Chlor-
en ergab, daß dieselben im Augenblick der Fällung andere Eigen-
n besitzen wie im kristallisierten Zustande, und ihre Umwandlung
esem gefällten in den kristallisierten Zustand entspricht einer merk-
Änderung der Energie, was sich durch Wärmeentbindung kund-
Die Untersuchung der Einw. dieser Alkaloide auf Farbreagenzien
daß diese Reagenzien nur in Ggw. von W. genaue Resultate geben.
Wirkung der Basen auf die Farbreagenzien hängt von ihrer Stärke
lche sich durch die Bildungswärme ihrer Salze, z. B. ihrer Chlor-
e, messen läßt. Phenolphtaleïn ist nur den Basen gegenüber
dlich, deren Chlorhydrate sich unter einer Wärmeentw. von mehr
bis 30 Cal. bilden. Lackmus weist die basischen Funktionen nach,
die Bildungswärme des Chlorhydrats ungefähr 27 Cal. erreicht.
thin färbt selbst bei der Einw. noch viel schwächere Basen gelb.
ttelst des Helianthins und des Blau C 4 B läßt sich in dem Narceïn
beneinandervorkommen einer basischen und einer sauren Funktion
eisen. Im weiteren untersuchte Vf. noch das *Meconin*, die *Opian-*
und die *Hemipinsäure*, wobei die Messung der Verbrennungswärmen
vollständigen Parallelismus zwischen dem Phtalid und der Phtal-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 21, 87—144.

säure einerseits und dem *Meconin* und der *Hemipinsäur*
ergab, indem diese beiden Körper die Dimethoxylverbb. der b
sind. Die *Opiansäure* und *Hemipinsäure* verhalten sich
wie Aldehyd zu Säure. Die beiden isomeren Opiansäure-M
sitzen fast gleiche Bildungswärmen. Aus der Bildungswär
sauren Kaliums läßt sich kein Schluß auf die Stärke d
ziehen. Meconin und Phtalid scheinen sich, ausgehend v
spondierenden Säurealkoholen, unter schwacher Wärmee
bilden. Anschließend hieran bestimmte Vf. noch die Bild
Hydratationswärme der *Meconinsäure*. Schließlich wies Vf
hin, daß, entgegen den Angaben von Decharme, das *neut*
oxalat sich leicht durch Lösen der Base in der Säure darst
daß dieses Salz 4 Moll. Kristallwasser enthält. Er zeigte,
Narceïnhydrate mit 1 bzw. 2 Moll. W. existieren und daß
säure, ebenso wie die Phtalsäure, imstande ist, mit Phen
zu bilden.

Luigi Carcano. Über das Verhalten der Ehrlich
reaktion gegenüber einigen im vergangenen Jahre in die
geführten Morphinderivaten [1]). — Das *Eroin (Morphindie*
gibt mit dem Ehrlichschen Reagens bei Ggw. von NH_3
nisch werdende rote Azoverb. von der Formel $C_6H_4(-SO$
$-C_{21}H_{22}NO_5)$. Auch Morphin gibt unter gleichen Verhältni
liche weinrote, aber weniger intensive Färbung. Vor all
das Ehrlichsche Reagens zur Unterscheidung des *Code*
Methyläthers) von dem *Dionin* (Morphin-Äthyläther) bz
weis geringer Mengen von *Dionin* in *Codeïn* dienen. Zu
gibt man zu einer Lsg. von 1 cg *Dionin* oder *Codeïn* in 1
Tropfen NH_3 und dann tropfenweise von dem Ehrlichs
Codeïn gibt dann eine prächtige Gelbfärbung, *Dionin* ein
Narcotin, Narceïn, Papaverin, Thebaïn reagieren entweder
lichschen Reagens nicht oder geben nur eine leichte Gelb

H. M. Gordin. Die Anwendung der modifizierten al
Methode auf die Wertbestimmung des Opiums und and
haltiger pharmazeutischer Drogen und Präparate [2]). —
Alkaloidgehalt des Opiums, der Chinarinde, der Brechnü
fluid. Cinchon. U. S. P., des Extr. fluid. Nucis vomic. U.
Extr. fluid. Hydrastis Canadensis U. S. P. mittels der v
öffentlichten modifizierten alkalimetrischen Methode für di
der Alkaloide bestimmt und gefunden, daß diese Metho
allgemeinen Anwendung fähig ist.

G. Looff. Bestimmung des Morphins im Opium [4]).
Mitteilungen zur Morphinbestimmung in Opiumsorten,
durch salicylsaures Natrium sich nicht klären läßt.

C. Reichard. Über die quantitative Bestimmung
durch Reduktion mittels Silbernitrats [5]). — Vf. empfiehlt, fü
tive Bestimmung des *Morphins* die Reduktion desselben n

[1]) Boll. chim. farm. 39, 425—428; Ref. Chem. Centr. 7
[2]) Arch. Pharm. 238, 335—341. — [3]) Ber. 32, 2871; JB. f. 18
[4]) Apoth.-Zeitg. 15, 722. — [5]) Chemikerzeit. 24, 1061—1062.

ıtzen. Die Einw. des $AgNO_3$ erfolgt nach der Gleichung: $C_{17}H_{17}NO$ + 2 $AgNO_3$ = $C_{17}H_{17}NO_3$ + 2 Ag + 2 HNO_3. Man hat nichts nötig, als das abgeschiedene metallische Ag abzufiltrieren, mit auszuwaschen, bei 130 bis 150° schnell zu trocknen und das bei Luftzutritt einzuäschern. Der aus dem Ag und etwas Filter-bestehende Rückstand wird nach dem Glühen im Porzellantiegel en. Diese Methode ist aber bei allen Morphinsalzen, deren Säure ıl. oder schwer l. Ag-Verb. bildet, nicht ohne weiteres anzuwenden. an es z. B. mit dem HCl-Salz des Morphins zu tun, so besteht der ederschlag aus einem Gemisch von AgCl mit metallischem Ag, lchem das AgCl erst mit NH_3 auf dem Filter ausgewaschen werden Bei dem HBr-Salz des Morphins kann man $Na_2S_2O_3$ zur Ent-g des AgBr und bei dem HJ-Salz JK zur Entfernung des AgJ ver-ı. Im ganzen empfiehlt es sich, mit nicht zu verd. und nicht zu Lsgg. zu arbeiten. *Wt.*

B. Schryver und Frederic H. Lees. Untersuchungen über in. Teil I[1]). — Vff. suchten die Konstitution des *Morphins* in der aufzuklären, daß sie das alkoh. Hydroxyl desselben durch Halogen en und die so erhaltenen Prodd. der Einw. verschiedener Reagenzien arfen, wobei sie eine neue Reihe von Phenanthrenderivaten zu n hofften. Im weiteren untersuchten sie noch den Einfluß solcher ıtionen auf den physiologischen Charakter des Morphins. Sie en durch Einw. von PCl_5 auf das Morphin das *Chlormorphid*, in m die OH-Gruppe durch Cl ersetzt ist, in analoger Weise ferner *rommorphid* und durch Einw. von Sn und HCl auf das Chlor-d eine neue, *Desoxymorphin* genannte Base, in welcher das Cl im ıorphid durch H ersetzt ist. Alle diese Prodd. besitzen keine ische Wirkung. Wird das Brommorphid mit W. erhitzt, so erhält as HBr-Salz einer *Base*, $C_{17}H_{19}NO_3$, welche mit dem Morphin dentisch, sondern nur isomer ist und von den Vffn. *Isomorphin* ıt wird. Dasselbe besitzt ein stärkeres Linksdrehungsvermögen s Morphin und seine Salze eine größere Löslichkeit in W. Beim leln mit PCl_5 liefert es ein mit dem Chlormorphid nicht identisches ınd red. zum Unterschied von dem Morphin $AuCl_3$ nicht so leicht nes. Es besitzt ebenfalls keine narkotische Wirkung und scheint em Morphotebaïn ähnliche Konstitution zu haben. *Chlormorphid*, $NClO_2$, kristallinische Verb., ll. in Chlf., Methylalkohol, wl. in lkohol, unl. in Bzl., P. Ä., Smp. 190° unter Zers., $[\alpha]_D = -375{,}2°$. *Salz*, diamantähnliche, harte Kristallkrusten, $[\alpha]_D^{20} = -315{,}3°$. *Salz*, gleicht in seinen Eigenschaften dem HCl-Salz. *Acetylverb.*, $NClO_2(COCH_3)$, kleine, weiße, glänzende Nadeln, Smp. 174 bis 178°. *orphid*, $C_{17}H_{18}NBrO_2$, intensiv bitter und widerlich schmeckendes, kristallinisches Pulver, ll. in A., Chlf., schwer l. in Ä., Smp. 169)°, $[\alpha]_D^{25} = +65{,}9°$. *HCl-Salz*, $C_{17}H_{18}NBrO_2.HCl.H_2O$, glänzende , $[\alpha]_D^{27} = +41{,}1°$. *HBr-Salz*, gleicht dem HCl-Salz. *HCl-Salz soxymorphins*, $C_{17}H_{19}NO_2.HCl.1^1/_2H_2O$, glänzende Nadeln, l. in $]_D^{27} = +140{,}3°$. *Isomorphin*, $C_{17}H_{19}NO_3$, kleine, weiße, glänzende

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1024—1039.

Nadeln, l. in Methyl- und Äthylalkohol und sd. W., Smp. 246 bis 248°, $[\alpha]_D^{25} = -164,3°$. *HBr-Salz*, $C_{17}H_{19}NO_3 . HBr . H_2O$, harte, dicke Prismen, $[\alpha]_D^{15} = -100,4°$. *HCl-Salz*, schöne, durchsichtige, wasserfreie, regelmäßige Oktaëder, sll. in W., $[\alpha]_D^{20} = -150°$. *Sulfat*, sll. in W., unl. in A. *Jodmethylverb.*, $C_{17}H_{19}NO_3 . CH_3J$, weiße, glänzende Nadeln, l. in sd. W., Smp. 276° unter Zers., $[\alpha]_D^{23} = -91,5°$. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat gibt es ein in kleinen, glänzenden Nadeln kristallisierendes Prod., welches denselben Smp. 158 bis 158,5° zeigt wie das von O. Fischer und Vongerichten[1]) aus dem Morphinjodmethylat auf gleichem Wege gewonnene Dioxyphenanthren. Beim Behandeln mit Silbersulfat und $Ba(OH)_2$ liefert es ein Hydroxyd, das bei der Einw. von Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. in der Wärme ein Jodmethylat gibt, das in seinen Eigenschaften mit dem Codeïnjodmethylat nicht übereinstimmt, $[\alpha]_D^{25} = -96,4°$. *Wt.*

A. Partheil und A. Gronover. Zur Kenntnis des Morphins[2]). — Vf. wiesen nach, daß die Spaltungsbase aus *Methylmorphimethinmethylhydroxyd*, wie schon Hesse[3]) und Knorr[4]) angegeben, identisch mit dem *Trimethylamin* ist. *Pt-Doppelsalz des salzsauren Trimethylamins*, $[N(CH_3)_3].H_2PtCl_6$, wohlausgebildete, etwas hygroskopische Kristalle, Smp. bei ungefähr 220° unter Zers. *Au-Doppelsalz*, Smp. 231 bis 231,5°. *Wt.*

E. Vongerichten. Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins. [VI. Mitteilung][5]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen über die N-freien Spaltungsprodd. des *Morphins*[6]) fand Vf., daß das bei der Oxydation des Acetylmorphenols entstehende *Chinon* vom Morpholchinon verschieden ist. Es ist ein o-Diketon und enthält eine acetylierte OH-Gruppe. Mit o-Diaminen gibt es leicht Phenazine, welche mit Mineralsäuren die gleichen Farbenerscheinungen zeigen wie die Phenanthrophenazine des Thebaol- und Morphol-Chinons. Das *Phenanthrophenazin* aus dem neuen Chinon und o-Toluylendiamin besitzt die Formel $CH_3CO-O-C_{14}H_5O{=}N_2{=}C_6H_3-CH_3$. Hiermit ist bewiesen, daß das ringförmig gebundene O-At. im Morphenol bei der Oxydation des Körpers unverändert bleibt, der O-haltige Ring wird nicht gesprengt, während die mittelständigen CH-Gruppen im Phenanthrenkern des Morphenols zu einer o-Diketongruppe oxydiert werden. Es kann daher der ringförmig gebundene O in keiner Weise an die mittelständigen C-Att. im Morphenol gebunden sein, wodurch die bisher für *Morphenol* und Morphol angenommenen Formeln unhaltbar geworden sind. *Chinon*, durch Oxydation des Acetylmorphenols mit CrO_3 in Eisessiglsg., orangerote Warzen aus Eisessig, löst sich in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe. *Phenanthrophenazin*, $C_{23}H_{14}N_2O_3$, aus dem Chinon mit o-Toluylendiamin, kleine, gelbe Nadeln aus Eisessig, Smp. 231 bis 232°, färbt sich beim Übergießen mit HCl zinnoberrot und löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiver, prachtvoll blauer Färbung, die beim Verdünnen mit W. zuerst in Violett und dann in Rot übergeht. *Benzoylmorphenol*, $C_{21}H_{12}O_3$, aus Morphenol mit

---

[1]) Ber. 19, 792; JB. f. 1886, S. 1711. — [2]) Arch. Pharm. 238, 161—163. — [3]) Ann. Chem. 222, 232; JB. f. 1883, S. 1344. — [4]) Ber. 22, 181; JB. f. 1889, S. 1987. — [5]) Ber. 33, 352—359. — [6]) Ber. 30, 2439; 31, 51, 2924, 3198; 32, 1521; JB. f. 1897, S. 2362; f. 1898, S. 2250; f. 1899, S. 2158.

Benzoylchlorid in alkalischer Lsg., kleine, farblose Warzen aus Eisessig, schwer l. in Methylalkohol, ziemlich ll. in Ä., Chlf., Smp. 123°. *Bromacetylmorphenol*, $C_{16}H_9BrO_3$, weiße Nadeln, Smp. 208°. Schließlich gibt Vf. noch genauere Angaben über die Darst. des Morphenols aus Morphin. *Wt.*

J. Schindelmeiser. Das Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser [1]). — Um die sich widersprechenden Ansichten bezüglich der Prodd., die bei der Einw. von Bittermandelwasser auf Morphinchlorhydrat sich bilden können, zu klären, hat Vf. diese Frage experimentell geprüft und gefunden, daß die bei sechstägigem Stehen einer Lsg. von Morphinchlorhydrat in Bittermandelwasser im zerstreuten Tageslicht ausgeschiedenen Kristalle aus Morphin bestehen. Bei älterem Bittermandelwasser erfolgt diese Abscheidung rascher als bei frisch destilliertem, sie scheint somit von den Kondensationsprodd. des Bittermandelwassers abhängig zu sein. *Tr.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin (Codeïn) und Äthylmorphin. [D. R.-P. Nr. 107225] [2]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 102634 [3]) werden die neutralen Schwefelsäureester durch die *neutralen Phosphorsäureester* ersetzt. Die sauren Ester der Phosphorsäure sind ebenso wie die sauren Ester der H_2SO_4 unbrauchbar.

Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 108075 [4]), verhalten sich die (neutralen) Ester der HNO_3, nämlich Methylnitrat und Äthylnitrat, gegen Morphin ebenso wie die neutralen Ester der H_2SO_4 und Phosphorsäure. *Oett.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Acidylmorphincarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 106718] [5]). — *Acidylmorphincarbonsäureester* werden erhalten durch Einw. von Chlorkohlensäureestern und Alkali auf die α-Monoacidylverbb. des Morphins, deren Acidyl der Fettsäurereihe angehört. Die Verbb. sind viel haltbarer und kristallisationsfähiger als die nicht acidylierten Carbonsäureester des Morphins. Sie sollen medizinische Verwendung finden. *Oett.*

Leo Stuchlik. Über Papaverinol [6]). — Vf. erhielt bei der Reduktion von *Papaveraldin* mit Zn und Eisessig einen von ihm *Papaverinol* genannten Körper von der Formel $C_{20}H_{21}NO_5$, kleine, nadelförmige, prismatische, nach Messungen von Pelikan dem monoklinen Kristallsystem angehörende Kristalle, ll. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chlf., Bzl., Aceton, l. in Ä. und W., Smp. 137°. *HCl-Salz*, $C_{20}H_{21}NO_5.HCl$, schöne, gelbliche, zu morgensternförmigen Drusen vereinigte Kristallnadeln, Smp. 200 bis 202°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{20}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, kleine, orangegelbe Nadeln, Smp. 168° unter Zers. *Pikrinsäureverb.*, $C_{20}H_{21}NO_5.C_6H_3N_3O_7$, gelbe, einen Stich ins Grünliche zeigende, prismatische Kristalle, Smp. 168 bis 171°. *Acetylverb.*, mit Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Natriumacetat, konnte nicht in Kristallform erhalten werden. *Benzoylverb.* wurde nicht kristallisiert erhalten. *Pikrinsäureverb.* derselben, $C_{33}H_{28}N_4O_{13}$, feine, gelbe Nadeln aus Ä., Smp. 118 bis 126°. *p-Brombenzoylverb.*, $C_{27}H_{21}NBrO_6$, mit p-Brom-

[1]) Pharm. Centr.-H. 41, 507—509. — [2]) Patentbl. 21, 216. — [3]) Daselbst 20, 371; vgl. JB. f. 1899, S. 2159. — [4]) Patentbl. 21, 271. — [5]) Daselbst, S. 216. — [6]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 633—650.

benzoylchlorid und KOH, gelblich weißer Kristallsand, Smp. 194°. *Phenylcarbaminsäureester des Papaverinols*, $C_{27}H_{26}N_2O_6$, aus Papaverinol mit Phenylisocyanat, kleine, harte, durchsichtige, prismatische Kristalle, Smp. 180° unter Gasentw. *Papaverinolmethyljodid*, $C_{20}H_{21}NO_5 . CH_3J$, feine, mikroskopisch kleine Nadeln aus Methylalkohol, lange, dünne, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Äthylalkohol durch Fällung mit Ä., Smp. 185 bis 188°, zers. sich bei 190°. *Papaverinolmethylchlorid*, aus dem Jodid mit AgCl, weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Kristallmehl, Smp. 178 bis 182° unter Gasentw. *Papaverinoläthylbromid*, $C_{20}H_{21}NO_5 . C_2H_5Br$, hübsche, kleine, prismatische, einen Stich ins Gelbliche zeigende Kristalle aus A. durch Fällen mit Ä., Smp. 167 bis 172° unter Gasentw. *Papaverinolbenzylchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_5 . C_7N_7Cl$, feine, nadelförmige, zu büscheligen Aggregaten vereinigte Kristalle aus A. durch Fällen mit Ä., Smp. 170 bis 178°, zers. sich bei 180°. Das Papaverinol zu alkylieren gelang nicht, ebenso auch nicht, dasselbe in seine beiden aktiven Komponenten zu spalten. Beim Erwärmen in alkoh. Lsg. in Ggw. von KOH wird es teilweise zu *Papaveraldin* oxydiert. *Wt.*

J. Schindelmeiser. Zum Nachweis des Nicotins [1]. — Vf. hat für Nicotin folgende Rk. aufgefunden, die Coniin nicht gibt und die noch bei 0,0005 g Alkaloid eintritt. Gibt man zu unverharztem *Nicotin* einen Tropfen 30%iges, ameisensäurefreies Formaldehyd und einen Tropfen konz. HNO_3, so färbt sich die Lsg. intensiv rosarot. Besser noch ist es, wenn man das Gemisch von Nicotin und HCOH einige Stunden erst stehen läßt und dann HNO_3 zufügt. Bei 0,005 bis 0,01 g Nicotin ist die Lsg. dunkelrot, verharztes Nicotin gibt blutrote Färbung. Ameisensäure, Essigsäure, sowie CH_3COH verhalten sich ähnlich wie HCOH. Pyridinbasen, sowie Fäulnisbasen von Fleisch geben die obige Rk. nicht. *Tr.*

Amé Pictet und A. Rotschy. Über inaktives Nicotin [2]. — Vff. führten das *Nicotin* durch Erhitzen von wäss. Lsgg. seines Monochlorhydrats bzw. Sulfats im geschlossenen Rohre bei zwischen 200 und 210° liegenden Temperaturen in die inaktive Form über. *i-Nicotin*, farblose Fl., Sdp. 242° (unkorr.). *Dijodhydrat*, lange Nadeln aus A., Smp. 195°. *Pikrat*, lange, gelbe Nadeln aus W., Smp. 218° unter Zers. *Pt-Doppelsalz*, rotgelbe, kleine Nadeln, zers. sich bei 250 bis 255°. *Dijodmethylat*, große, farblose Kristalle, Smp. 220°. Aus der Identität, welche das *i-Nicotin* in all seinen Eigenschaften mit dem natürlichen *l-Nicotin* zeigt, folgt, daß ersteres als ein bloßes Gemenge der beiden aktiven Antipoden und nicht als eine racemische Verb. aufzufassen ist. *Wt.*

H. Thoms. Über die Rauchprodukte des Tabaks [3]. — Nach Vf. gelangen in den Tabakrauch an gesundheitsschädlichen Basen *Nicotin*, *Pyridin* und dessen Homologe, sowie ein eigentümliches äth. *Brenzöl*, das sich erst beim Rauchen bildet. Die Menge des gebildeten CO ist so gering, daß von einer schädigenden Einw. auf den Organismus nicht die Rede sein kann. Beim Verrauchen von Zigarren sammelt sich, je mehr man sich dem Ende der Zigarre nähert, das Nicotin und ist die dann gefundene Menge drei- bis viermal so groß als im ursprünglichen Tabak. Die Pyridinbasen entstehen durch Zers. des Nicotins. Von dem

[1]) Pharm. Centr.-H. **40**, 703—704. — [2]) Ber. **33**, 2353—2355. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. **10**, 19—31.

in den Tabakrauch gelangenden Nicotin bleiben etwa 75 Proz. als solches erhalten, 25 Proz. werden zers. Vf. hat nun bei seinem zu den Versuchen dienenden App. die Aufeinanderfolge der Absorptionsflüssigkeiten verändert und ist es ihm jetzt auch gelungen, *Blausäure* neben *Buttersäure* und CO_2 nachzuweisen. In der Arbeit werden die Einzelheiten, welche bei der Bestimmung und Trennung der verschiedenen Prodd. zu beachten sind, genau beschrieben und wird ferner gezeigt, daß die Wendtschen Patentzigarren fast ebenso viel unzers. Nicotin in den Rauch gelangen lassen wie andere, nicht besonders konservierte Zigarrensorten. *Tr.*

Amé Pictet. Über die Reduktion des Nicotyrins zu inaktivem Nicotin. [Vorläufige Mitteilung][1]). — Bei der Einw. von Br auf das von Amé Pictet und P. Crépieux[2]) beschriebene Dihydronicotyrin in Eisessiglsg. entsteht ein kristallinischer, hellgelber Körper, welcher wahrscheinlich das *Perbromid eines Monobromdihydronicotyrins* darstellt, bei dem 1 At. Br den H in der CH-Gruppe des Pyrrolkerns ersetzt hat. Bei der Reduktion dieses Körpers mit Sn und HCl erhält man eine Base, welche alle Eigenschaften des *i-Nicotins* besitzt. *Wt.*

H. Thoms. Chemische Untersuchung des Pfeilgiftes der Kamerunneger Enaeé[3]). — Der dem Vf. durch E. Gilg übermittelte Strophanthussamen, aus dem die Kamerunneger das genannte Pfeilgift bereiten, lieferte bei der chemischen Untersuchung ein Strophantin, das mit dem von Arnaud aus Strophanthus glaber isolierten *Ouabaïn*, $C_{30}H_{46}O_{12}$, identisch ist. *Tr.*

Hooper Albert Dickinson Jowett. Pilocarpin und die Alkaloide der Jaborandiblätter[4]). — Vf. berichtete über eine Untersuchung der in den Jaborandiblättern vorkommenden Alkaloide, besonders des *Pilocarpins*, *Isopilocarpins*, *Pilocarpidins* und *Jaborins*. Er bestätigte im allgemeinen die Angaben von Petit und Polonowski[5]) über die Salze des *Pilocarpins*, sowie auch den Säurecharakter des *Pilocarpins*. Die bei der Einw. von Hitze oder von Alkali auf das Pilocarpin entstehende isomere Base wurde *Isopilocarpin* genannt und die Existenz desselben in den Jaborandiblättern und in dem Pilocarpinnitrat des Handels nachgewiesen, während das *Pilocarpidin* von Harnack[6]) und Merck[7]) darin fehlt. Schließlich zeigte Vf., daß das *Jaborin* von Harnack ein Gemisch von Pilocarpidin, Isopilocarpin, wenig Pilocarpin und Farbsubstanz darstellt. Für die Existenz eines Alkaloids mit den Eigenschaften des Jaborins wurde kein Anhalt gefunden. *Salze des Pilocarpins: Nitrat*, $C_{11}H_{16}N_2O_2 . HNO_3$, gut ausgebildete Kristalle, Smp. 178° (korr.), $[\alpha]_D = +82,90°$. *HCl-Salz*, große Kristalle aus A., Smp. 204 bis 205°, $[\alpha]_D = +91,74°$. *HBr-Salz*, schöne Kristalle, Smp. 185° (korr.), $[\alpha]_D = +77,05°$. *Sulfat*, Smp. 132°, $[\alpha]_D = +84,72°$. *Pikrat*, Smp. 147° (korr.). *Au-Doppelsalz*, $C_{11}H_{16}N_2O_2 . HAuCl_4 . H_2O$, Smp. 117 bis 130°, geht beim Kochen mit W. oder A. in das Salz $C_{11}H_{16}N_2O_2 . AuCl_3$ über, Smp. 163° (korr.). *Pt-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6$, seide-

[1]) Ber. 33, 2355—2356. — [2]) Ber. 31, 2018; JB. f. 1898, S. 2422. — [3]) Apoth.-Zeitg. 15, 753—754. — [4]) Chem. Soc. J. 77, 473—498. — [5]) JB. f. 1897, S. 2369. — [6]) JB. f. 1885, S. 1810; siehe auch JB. f. 1886, S. 1749. — [7]) Mercks Ber. 1896, S. 11; JB. f. 1896, S. 217.

glänzende Tafeln, Smp. 218° (korr.) unter Zers. *Jodmethylverb.* wurde nicht kristallisiert erhalten. *Jodäthylverb.*, $C_{11}H_{16}N_2O_2 . C_2H_5J$, würfelförmige Kristalle, sll. in W. und A., Smp. 114° (korr.). Von Metallverbb. des Pilocarpins wurden das Na-, Ba-, Ag-Salz und die Silbernitratverb. dargestellt. Das *Pilocarpin* selbst zeigte ein spez. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +77{,}53°$. *Salze des Isopilocarpins: Nitrat*, sehr lange Prismen aus W. oder kurze Prismen aus A., unl. in Ä., Chlf., Smp. 159° (korr.), $[\alpha]_D = +35{,}68°$. *HCl-Salz*, $(C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl)_2 . H_2O$, Smp. 127° (korr.), $[\alpha]_D = +38{,}8°$. *HBr-Salz*, Smp. 147° (korr.), $[\alpha]_D = +32{,}8°$. *Pikrat*, lange, glänzende, gelbe Nadeln, Smp. 161° (korr.). *Au-Doppelsalz*, Smp. 158 bis 159° (korr.), geht beim Kochen mit W. in das Salz $C_{11}H_{16}N_2O_2 . AuCl_3$ über, Smp. 185 bis 186° (korr.). *Pt-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{16}N_2O_2) . H_2PtCl_6$, orangefarbene Schuppen, Smp. 226 bis 227° (korr.). *Jodmethylverb.*, Smp. 114° (korr.), $[\alpha]_D = +30{,}4°$. *Salze des Pilocarpidins*: *Nitrat*, $C_{10}H_{14}N_2O_2 . HNO_3$, große, prismatische Kristalle, Smp. 137° (korr.), $[\alpha]_D = +73{,}2°$. *Au-Doppelsalz*, Smp. 124 bis 125° (korr.). *Pt-Doppelsalz*, $(C_{10}H_{14}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 . 4H_2O$, gelbe Nadeln, Smp. 187° (korr.). *Pikrat* wurde nicht kristallisiert erhalten. Das *Pilocarpidin* selbst zeigte ein spez. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +81{,}3°$ und bei Ggw. von überschüssigem Alkali von $[\alpha]_D = +35{,}2°$. *Wt.*

Hooper Albert Dickinson Jowett. Die Konstitution des Pilocarpins. Teil I [1]). — Die Untersuchung des Vfs. über die Konstitution des *Pilocarpins* ergab das Vorhandensein folgender drei Gruppen in dem *Pilocarpin* und *Isopilocarpin*: $(CH_3)_2CH{-}CH{-}CH{-}C{-}$ (mit O—CO-Brücke zwischen den beiden mittleren CH), $=NCH_3$ und $=NH$.

Bei der Dest. von *Isopilocarpin* mit Natronkalk wurden als Prodd. NH_3, Methylamin und wahrscheinlich 3-Methylpyridin erhalten. Die Methylierung des Isopilocarpins ergab, daß dasselbe die Gruppe =NH enthält, welche mit Jodmethyl reagiert unter Bildung der Verb. $R{=}NH . CH_3J$. Diese liefert beim Behandeln mit AgOH die Verb. $R{=}NN . CH_3OH$, die beim Kochen mit verd. Säuren unter Verlust von W. in die Verb. $R{=}N{-}CH_3$ übergeht. Diese methylierte Base reagiert wieder mit Jodmethyl unter Bildung der Verb. $R{=}N{-}CH_3 . CH_3J$, aber bei der weiteren Einw. von Jodmethyl wird dasselbe wieder eliminiert und die Verb. $R{=}N{-}CH_3$ zurückgebildet. *Methylisopilocarpinpikrat*, schöne, orangefarbene Nadeln aus W. und A., Smp. 136° (korr.). *Pt-Doppelsalz des Methylisopilocarpins*, $[C_{11}H_{15}(CH_3)N_2O_2]_2 . H_2PtCl_6$, gut ausgebildete, orangefarbene Würfel, Smp. 218° (korr.). Bei der Oxydation des Isopilocarpins mit $KMnO_4$ wurde eine *Lactonsäure* von der Formel $C_7H_{10}O_4$ erhalten, dickes, hellgelbes Öl, $Sdp._{10}$ 210 bis 220°. *Äthylester*, $C_9H_{14}O_4$, Sdp. 299°, $[\alpha]_D = +39{,}8°$. $D._{15}^{15} = 1{,}1053$, gibt mit PBr_5 den *Bromäthylester*, $C_5H_9Br(COOC_2H_5)_2$, Sdp. 165 bis 170°, und daneben noch den *ungesättigten Äthylester*, $C_{11}H_{19}BrO_4$, Sdp. 195 bis 200°. Beim Behandeln des Gesamtbromierungsprod. mit Diäthylanilin wurde ein ungesättigter Ester vom $Sdp._{10}$ 155° erhalten. Derselbe lieferte bei der Verseifung eine *Säure* vom $Sdp._{10}$ 180 bis 200°, welche bei der Oxydation zuerst mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 *Isobuttersäure* lieferte. Die *Lactonsäure*, $C_7H_{10}O_4$, hat demnach

[1]) Chem. Soc. J. 77, 851—860.

die Konstitutionsformel $\underset{\displaystyle O\text{——}CO}{(CH_3)_2\text{–}CH\text{–}\overset{}{C}H\text{–}CH\text{–}COOH}$. Beim Schmelzen mit KOH gab Isopilocarpin ebenfalls *Isobuttersäure.* *Wt.*

A. Pinner und E. Kohlhammer. Über Pilocarpin [1]). — Vff. versuchten vergeblich, das *Pilocarpin* gemäß den Angaben von Hardy und Calmels [2]) in Pilocarpidin und in Pyridinmilchsäure und Trimethylamin überzuführen und von dem *Pilocarpin* durch Oxydation zu der Pyridintartronsäure und zur Nicotinsäure zu gelangen. Durch Einw. von Br auf Pilocarpin in essigsaurer Lsg. erhielten sie das schon von Chastaing [3]) beschriebene *Dibrompilocarpinperbromid*, aus welchem beim Kochen mit W. oder auch mit SO_2 *Dibrompilocarpin* erhalten wird. Erhitzt man aber *Pilocarpin* mit Br und W. im geschlossenen Rohre auf 100°, so entstehen zwei Säuren, von denen bis jetzt nur die eine, die *Bromcarpinsäure*, näher untersucht ist. Beim Erhitzen mit Barytwasser spaltet dieselbe NH_3 und Methylamin ab. *Dibrompilocarpinperbromid*, $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 . HBr_3$, gelbrote Nadeln, ll. in A., Bzl., Aceton und sd. Eisessig, schwer l. in Ä., Chlf., unl. in kaltem W., Smp. 106°. *Dibrompilocarpin*, $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$, lange, dicke, farblose, glänzende Prismen, sll. in A., Chlf., Bzl., ziemlich ll. in Ä., schwer l. in W., Smp. 79°. *Bromcarpinsäure*, $C_{10}H_{15}BrN_2O_4$, derbe, farblose Prismen, sll. in A., Aceton, Eisessig, schwer l. in Ä., Chlf., Bzl. und sd. W., sehr schwer l. in kaltem W., Smp. 194°. *Ba-Salz*, $C_{10}H_{18}BrN_2O_4Ba . 5 H_2O$, mikrokristallinischer Niederschlag, sll. in W., unl. in A. *Wt.*

A. Pinner und E. Kohlhammer. Über Pilocarpin. [II. Mitteilung] [4]). — Vff. haben das *Pilocarpin* sowohl mit $KMnO_4$ als auch mit H_2O_2 und mit CrO_3 oxydiert. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und mit H_2O_2 wird aller N zur Hälfte als NH_3, zur Hälfte als Methylamin abgespalten und es entsteht eine von den Vffn. vorläufig als *Piluvinsäure* bezeichnete Säure von der Formel $C_8H_{14}O_6$, deren Salze in der Wärme, ohne die zweibasische Natur einzubüßen, 1 Mol. W. abgeben und in Verbb. der *Säure* $C_8H_{12}O_5$ übergehen. Bei der Oxydation des Pilocarpins mit CrO_3 dagegen findet keine CO_2-Entw. und keine Abspaltung von NH_3 und Methylamin statt; vielmehr entsteht hier eine zweibasische Säure von der Formel $C_{11}H_{16}N_2O_5$, welche *Pilocarpoësäure* benannt wird. *Salze der Piluvinsäure: K-Salz*, $C_8H_{12}K_2O_6$, ist sehr leicht zerfließlich, schwer l. in absolutem A. *Ag-Salz*, $C_8H_{12}Ag_2O_6$, gegen Licht und Wärme sehr empfindlicher weißer Niederschlag. *Diäthylester*, $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$, $Sdp._{26}$ 181 bis 183°, $Sdp._{755}$ 293°. *Pilocarpoësäure*, $C_{11}H_{16}N_2O_5 . H_2O$, farbloses Gummi, sll. in W., schwer l. in A., kaum l. in Ä., schm. schon unter 100°. *Ba-Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O_6Ba$, amorpher, kaum hygroskopischer Niederschlag. *Wt.*

H. A. D. Jowett. Über die Konstitution des Pilocarpins [5]). — Vf. suchte die von Pinner und Kohlhammer [6]) gegen seine Arbeit über das *Pilocarpin* erhobenen Einwände zu widerlegen. *Wt.*

---

[1]) Ber. 33, 1424—1431. — [2]) Compt. rend. 102, 1117 u. 1562; 105, 68; Bull. soc. chim. [2] 47, 219; JB. f. 1886, S. 1749; f. 1887, S. 2221. — [3]) Compt. rend. 97, 1435; JB. f. 1883, S. 1355. — [4]) Ber. 33, 2357—2363. — [5]) Daselbst, S. 2892—2895. — [6]) Daselbst, S. 1424 u. 2357; vgl. vorangehende Referate.

Thomas Evans. Vorläufige Mitteilung über Ricinin [1]). — Vf. hat gefunden, daß das durch Ausziehen der Samen von *Ricinus communis* von Tuson [2]) erhaltene *Ricinin* identisch ist mit dem von Schulze [3]) dargestellten *Ricidin* aus keimenden Samen von *Ricinus communis*. Das nach diesen beiden, vom Vf. modifizierten Verfahren gewonnene *Ricinin*, $C_{16}H_{16}N_4O_4$ oder $C_{16}H_{18}N_4O_4$, schm. bei 193°, kleine Tafeln (aus A.). Beide Prodd. geben keine Fällungen mit $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$; $HgCl_2$ gibt nach langem Stehen federartige Kristalle. *Bromderivat*, $C_{16}H_{14}Br_2N_4O_4$ oder $C_{16}H_{16}Br_2N_4O_4$, Smp. 230°, lange, zerbrechliche, büschelförmig geordnete Nadeln, l. in viel A. und viel W. Darst. aus Ricinin und Br in wäss. oder Chlf.-Lsg. — Oxydation von Ricinin mit alkalischem $KMnO_4$ liefert eine *Säure*, Smp. 279 bis 290°, weiße Nadeln, die Alkali- und Ag-Salze bildet. *Schm.*

E. H. Farr und R. Wright. Die Bestimmung von Strychnin [4]). — Nach den Vffn. gibt die Vorschrift der Britischen Pharmakopoe, wenn auch nicht absolut richtige, so doch für die Praxis genügend genaue Resultate, wenn man sich genau an die Vorschrift hält. *Tr.*

G. Minunni und G. Ortoleva. Untersuchungen über die Chlorderivate der sauerstoffhaltigen Alkaloide. I. Einwirkung von Chlor auf Strychnin in Eisessiglösung [5]). — Vff. suchten die von Zincke und seinen Schülern ausgearbeitete Methode der Umwandlung der Chlorierungsprodd. der Phenole in sogenannte Ketochloride zur Erforschung der Konstitution der sauerstoffhaltigen Alkaloide zu benutzen. Bei der Einw. von trockenem Cl-Gas auf Strychnin in Eisessiglsg. erhielten sie in der Hauptsache ein *Tetrachlorstrychnin* und daneben noch ein *Hexachlorstrychnin*. Aus der Tatsache, daß im Gegensatz zu dem Strychnin das Tetrachlorstrychnin ein Oxim bildet, schließen Vff., daß das Strychnin einen aromatischen Kern mit der Phenolgruppe $-C(OH)=CH-$ besitzt, welche bei der Einw. des Cl in die für die Ketochloride charakteristische Gruppe $-CO-CCl_2-$ übergeht. *Tetrachlorstrychnin*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O_2 . H_2O$, weiße, prismatische Kristalle, sehr wl. in A. *Oxim*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O(NOH) . 2H_2O$, weißer Niederschlag, zers. sich oberhalb 160°. *HCl-Salz*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O(NOH) . HCl . 2^1/_2 H_2O$, weiße, kristallinische Verb., so gut wie unl. in W., A., HCl, Eisessig, zers. sich gegen 120°. *Hexachlorstrychnin*, $C_{21}H_{16}N_2Cl_6O_2$, weißes Pulver, wl. in W. *Wt.*

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. IV. Einwirkung von Brom auf Strychnin und Brucin [6]). — Vf. fand, daß bei der Einw. von Lsgg. von Br in reinem W. auf *Strychnin* je nach der Menge des Br nach und nach H-Att. des *Strychnins* durch Br substituiert werden, wobei gleichzeitig eine äquivalente Menge HBr entsteht. Das *Monobromstrychnin*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$, entsteht bei Anwendung eines Überschusses von Br sofort. *Di-* und *Tribromstrychnin*, $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$ und $C_{21}H_{19}Br_3N_2O_2$, entstehen auch verhältnismäßig leicht, während die Substitution von weiteren H-Att. erst nach mehrstündiger Einw. des Br erfolgt. Ggw. von NaCl beschleunigt die Wirkung

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 39—46. — [2]) Chem. Soc. J. 17, 195; JB. f. 1864, S. 454. — [3]) Ber. 30, 2197; JB. f. 1897, S. 2850. — [4]) Pharm. J. [4] 11, 82—85; Ref. Chem. Centr. 71, I, 545. — [5]) Gazz. chim. ital. 30, I, 39—54. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 609—627.

des Br außerordentlich. Die Löslichkeit der Br-Verbb. in W. nimmt mit der Menge des aufgenommenen Br ab. Auch im Mol. des *Brucins* werden durch Br der Reihe nach und bis zu einer noch unbekannten Grenze die H-Att. im Kern substituiert. Die so erhaltenen Br-Verbb. zeigen in wäss. Lsg. eine Rosafärbung, welche mit der Menge des aufgenommenen Br abzunehmen scheint. Beim Vermischen einer Strichninsalzlsg. mit Br-W., welches mäßig starke Mengen an Br-Salz enthält, ist das Bestreben vorhanden, das schwer l., gelbe, *bromwasserstoffsaure Monobromstrychninsuperbromid*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HBr . Br_2$, zu bilden. Bei Anwendung von Br in großem Überschuß entsteht neben demselben aber in geringer Menge *bromwasserstoffsaures Dibromstrychninsuperbromid*, $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 . HBr . Br_2$. Treten gleichzeitig große Mengen an Br-Salz mit der etwas freie Säure enthaltenden Strychninlsg. in Wirkung, so wird die Substitution von H-Att. im Kern des Alkaloidmol. gehemmt und es entsteht *bromwasserstoffsaures Strychninsuperbromid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HBr . Br_2$, neben *bromwasserstoffsaurem Monobromstrychninsuperbromid*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HBr . Br_2$. Zusatz von NaCl drängt die Bildung von *Monobromstrychninsuperbromid* zugunsten von *Strychninsuperbromid* wesentlich zurück, begünstigt also die Bildung von *bromwasserstoffsaurem Strychninsuperbromid*. Bei dem *Brucin* zeigte sich unter analogen Versuchsbedingungen das Bestreben der Bildung analoger Verbb. wie bei dem Strychnin, jedoch lösen sich die *bromwasserstoffsauren Superbromide des Brucins*, sowohl diejenigen, welche im Kern des Mol. Br substituiert enthalten, als auch solche, die hiervon frei sind, in W., namentlich säurehaltigem W., viel leichter auf als die analogen Strychninverbb. *Wt.*

P. J. Trowbridge. Über einige Abkömmlinge des Strychnins[1]). — Vf. untersuchte die Einw. von *Äthylenbromid*, *Propylenbromid* und *Trimethylenbromid* auf *Strychnin*. *Strychninbromäthylbromid*, $C_{21}H_{22}NO_2-N(-C_2H_4Br, -Br)$, aus Strychnin mit Äthylenbromid in Chlf.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, ist schon von Ménétriès[2]) dargestellt, schm. noch nicht bei 270°, gibt in wäss. Lsg. mit $HgCl_2$, KJ, Bleiacetat weiße Niederschläge. *Strychninbromäthylchlorid*, $C_{21}H_{22}NO_2N(-C_2H_4Br, -Cl)$, aus dem Bromid mit AgCl, weiße, kristallwasserfreie Nadeln. *Au-Doppelsalz*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_2H_4BrCl . AuCl_3$, gelber Niederschlag. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_2H_4BrCl . HgCl_2$, weißer, kristallinischer Niederschlag. *Strychninvinylhydroxyd*, aus dem Bromid mit frisch gefälltem AgOH, harzartige Masse, ll. in W. *Pt-Doppelsalz*, $[C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_2H_3Cl]_2 . PtCl_4$, gelber Niederschlag. *Au-Doppelsalz*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_2H_3Cl . AuCl_3$, schön gelber, in W. fast unl. Niederschlag. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_2H_3Cl . HgCl_2$, weißer, kristallinischer Niederschlag. *Strychninvinylnitrat*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_2H_3 . NO_3$, gelblich weiße, seideglänzende Nadeln, wl. in kaltem W., ll. in sd. W. Bei der Einw. von Cl auf Strychninvinylchlorid scheinen kaum einheitliche Verbb. zu entstehen. Bei der Anwendung von Chlorwasser scheinen zunächst 2 Att. Cl an der Vinylgruppe addiert zu werden unter Bildung des *Körpers* $C_{21}H_{22}N_2O_2-C_2H_3Cl_2-Cl$. Leitet man dagegen Cl-Gas in die Lsg. des Strychninvinylchlorids, so findet jedenfalls gleichzeitig eine Addition von Cl an die Vinylgruppe und eine Sub-

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 241—253. — [2]) J. pr. Chem. 85, 231; vgl. JB. f. 1861, S. 542.

stitution im Strychninkern statt, wobei das *Chlorid* eines *Monochlorstrychninvinylchlorids*, $C_{21}H_{21}ClN_2O_2-C_2H_3Cl_2-Cl$, entsteht. Vinylstrychnin aus dem Strychninbromäthylbromid zu erhalten, gelang nicht. Bei der Einw. von Propylenbromid auf Strychnin wurde Strychninhydrobromid unter vermutlich gleichzeitiger Bildung von Monobrompropylen erhalten. *Distrychnintrimethylenbromid*, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_6Br_2 \cdot 4\,H_2O$, weiße Nadeln aus verd. A., ll. in sd. W., Smp. 297°. *Distrychnintrimethylenchlorid*, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_6Cl_2$, aus dem Bromid mit frisch gefälltem AgCl, weiße Nadeln, ziemlich ll. in W. *Pt-Doppelsalz*, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_6Cl_2 \cdot PtCl_4$, rotgelber Niederschlag. *Au-Doppelsalz*, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_6Cl_2 \cdot 2\,AuCl_3$, citronengelber Niederschlag. *Chromat*, gelber, kristallinischer Niederschlag. *Nitrat*, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_6(NO_3)_2$, aus dem Bromid mit $AgNO_3$, farblose, durchsichtige Nadeln. *Sulfat*, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_6(SO_4)$, aus dem Bromid mit Ag_2SO_4, weiße Blättchen. Hiernach reagiert das Strychnin in wesentlich anderer Weise mit dem Trimethylenbromid als wie mit dem Methylenjodid, Äthylenbromid und Propylenbromid, indem sich hier 2 Moll. Strychnin mit 1 Mol. Trimethylenbromid verbinden. *Wt.*

Furfuran-, Cumarongruppe.

R. Marquis. Über das Benzoylfurfuran [1]). — Ein Teil der Arbeit ist bereits früher veröffentlicht worden [2]). Vf. hoffte, auf anderem Wege als Freundler [3]) zum Furfuranamid zu gelangen; er beabsichtigte, das Benzoylfurfuranoxim zum Benzoylfurfuranamid umzulagern. Allein obiges Oxim gibt bei der Beckmannschen Umlagerung mit PCl_5 in Chlf. ausschließlich Brenzschleimsäureanilid. — *Benzoylfurfuran*, $C_{11}H_8O_2$, $Sdp._{46}$ 186°, $Sdp._{48}$ 183°, $Sdp._{19}$ 164°, farblose Fl. $D.^{19}$ 1,183; gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoësäure und eine Säure vom Smp. 52°. *Phenylfurfurylamin*, $C_{11}H_{11}ON$, $Sdp._{17}$ 144 bis 145°, farblose Fl., Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}ONCl$, kleine sll. Prismen. *Pt-Salz*, $C_{22}H_{24}Cl_6O_2N_2Pt + 2\,H_2O$. *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}O_2N$, Smp. 127°. *Benzoylfurfuranoxim*, $C_{11}H_9O_2N$, Smp. 132°. *Acetylderivate*, Smp. 109 und 68°. *Schm.*

W. Windisch. Über Furfurolbildung mit besonderer Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozeß [4]). — Um die Frage zu entscheiden, ob bei dem Maisch- und Würzeprozeß die Pentosen oder eventuell auch andere Stoffe, wie Stärke, Dextrin. Zucker, als Furfurolbildner anzusprechen sind, hat Vf. verschiedene Stoffe in dieser Hinsicht geprüft. Nach diesen Versuchen sind alle Kohlehydrate, besonders beim Kochen mit stärkeren Säuren, imstande, mehr oder weniger *Furfurol* zu bilden. Stärke gab stärkere Furfurolrk. als Traubenzucker. Ausgezeichnete Furfurolbildner sind ausgewaschene Treber. Ob Stärkecellulose oder eine Pentose bei der Furfurolbildung beteiligt ist, konnte experimentell nicht entschieden werden. Treber gaben mit ganz schwacher Mineralsäure, Milchsäure und ganz schwach saurer Lsg. von saurem phosphorsaurem Ca starke Furfurolrkk., beim

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 32—35. — [2]) Compt. rend. 129, 111; JB. f. 1899, S. 2176. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 419; vgl. JB. f. 1897, S. 2386. — [4]) Wochenschr. Brauerei 16, 653—654; Ref. Chem. Centr. 71, I, 235—236.

Kochen mit W. allein trat diese Rk. nicht ein. Bei dem Maisch- und Würzekochen können Stärke, Dextrose, Maltose und Lävulose nicht in Betracht kommen, es wären daher als furfurolbildende Stoffe bei genanntem Prozesse nur die Bestandteile der Treber in Rücksicht zu ziehen. *Tr.*

William Cormack. Bestimmung von Furfuraldehyd [1]). — Es wird an Stelle der zeitraubenden, umständlichen Methode von Flint und Tollens [2]), die auf der gewichtsanalytischen Bestimmung des *Phenylhydrazons* beruht, eine Bestimmung mittels *Silberoxyd* empfohlen, durch welches Oxydation zu *Brenzschleimsäure* nach der Gleichung: $C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_5H_4O_3 + 2\,Ag$ eintritt. Man bereitet sich zu dem Zwecke eine ammoniakalische $^1/_{10}$ *n-Silberoxydlsg.*, die nach Volhard mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammoniumlsg. eingestellt wird. Man versetzt zur Bestimmung die zu untersuchende Substanz mit überschüssiger Ag-Lsg., erwärmt einige Zeit, filtriert das gefällte Ag durch Asbest ab und titriert nach dem Ansäuern mit NO_3H mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammon zurück. — Die Methode hat vor der oben genannten bei gleicher Genauigkeit den großen Vorzug der schnelleren Ausführung und des geringeren Bedarfs an Substanz. *Schm.*

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs. Einwirkung des Caroschen Reagens auf Furfurol [3]). — Während bei der Oxydation von Furfurol mit H_2O_2 als Hauptprod. *α-β-Oxyfurfurol* erhalten wird [4]), ergibt sich bei der Anwendung von Caroschem Reagens die Bildung eines *α-δ-Oxyfurfurols*. Letzteres wird durch weitere Oxydation in *δ-Oxybrenzschleimsäure* und diese durch gleichzeitige Hydrolyse in *Ameisensäure* und *Bernsteinsäure* übergeführt. αβ-Oxyfurfurol gibt mit Phenolen und Kondensationsmitteln Farbreaktionen, identisch mit denen der Lignocellulose, weshalb Vff. auf das Vorhandensein der Oxyfurfurole in der Holzsubstanz schließen. Lignocellulosen zeigen nach der Behandlung mit Caroschem Reagens *keine* charakteristische Rk. mit Phloroglucin mehr. Die Bildung von Bernsteinsäure aus Oxybrenzschleimsäure führen Vf. auf eine intermediäre Bildung eines instabilen Peroxyds zurück: $\begin{matrix} CH{=}C(CHO){-}O \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH{=}C(OH){-}O \end{matrix}$. Der Bildung der Bernsteinsäure geht wahrscheinlich auch die Bildung einer zweibasischen Ketonsäure, $C_5H_6O_5$, voraus. *Oxyfurfurolphenylhydrazon*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Smp. 155°. — *Methylphenylhydrazon*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Smp. 143°. *Schm.*

J. A. Widtsoe und B. Tollens. Über die Reaktionen des Methylfurfurols und der Methylpentosane [5]). — Vff. haben sich bemüht, Methoden aufzufinden, um *Methylfurfurol* mit Sicherheit neben Furfurol nachzuweisen, um auf diese Weise zu erkennen, ob in den zur Untersuchung gebrachten Pflanzenstoffen *Pentosane* oder *Methylpentosane* oder beide vorhanden sind; denn diese liefern bei der Dest. mit verd. HCl Furfurol bzw. Methylfurfurol. — Vff. haben die Maquennesche Rk. [6])

[1]) Chem. Soc. J. 77, 990—992. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 42, 381; JB. f. 1893, S. 2221. — [3]) Ber. 33, 3132—3138. — [4]) Chem. Soc. J. 75, 747; JB. f. 1899, S. 2175. — [5]) Ber. 33, 143—148. — [6]) Compt. rend. 109, 573; JB. f. 1889, S. 2103.

modifiziert und empfehlen zum Nachweis des Furfur furfurols die spektralanalytische Untersuchung ihrer l erwärmten Lsgg. Methylpentosane sind nach den Unt Vff. in der Natur annähernd so verbreitet wie die Pent

Henry J. Horstman Fenton und Mildred G vate des Methylfurfurols [1]). — Das bei der Einw. von auf Lävulose, Rohrzucker, Sorbose oder Inulin in ät *Brommethylfurfurol* wird bei der Behandlung mit Sn C leicht durch H red. unter Bildung von *δ-Methylfurf* methylfurfurol reagiert in geeigneten Lösungsmitteln schiedenen Ag-Salzen; so sind die Acetoxy- und Benz gestellt worden. Letztere, wie auch die Muttersubsta H_2SO_4 zur *Verb.* $C_{11}H_8O_4$ kondensiert, die mit Alkalie schöne Färbungen gibt. Dieses Kondensationsprod. ha Dicarbonyl-Verb.

L. J. Simon. Über die Isobrenzschleimsäure [2]). - reits von Limpricht 1873 als Nebenprod. erhaltene, dierte *Isobrenzschleimsäure* mit besserem Erfolg darge unterucht. Bei raschem Erhitzen eines Gemenges S $NaHSO_4$ entsteht ein wäss. Destillat, das, unter verm auf $^3/_5$ eingeengt, eine reichliche Kristallisation zeigt, a lauge bei der Dest. unter stark vermindertem Druck *brenzschleimsäure* erhalten wird. — Gereinigt: weiße haltig: $C_5H_8O_3$, $2H_2O$, Smp. 80 bis 85°; wasserfrei: C bis 95°, sll. in kaltem W., A., Ä., l. in Chlf., w. Bzl., mit $FeCl_3$ eine bläulichgrüne Färbung, noch sichtbar nung von 1:10000, verschwindet auf Zusatz von Säure schaft zeigen das Na-Salz und das Pb-Salz. Die Fra eine β-Furfurancarbonsäure ist, wird noch weiter verf

S. S. Sandelin. Über Furoylessigsäure und Furm Wird Brenzschleimsäureester mit Essigester bei Ggw. siert, so entsteht *Furoylessigsäureäthylester*, $C_9H_{10}O_4$, S *Salz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu$, Smp. 175°. Der Ester gibt mit *1-Phenyl-3-furylpyrazolon*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, Smp. 179°. verd. SO_4H_2 entsteht aus dem Ester *Furmethylketon*, C Sdp. 173°, *Furmethylketonphenylhydrazon*, $C_{12}H_{12}ON_2$, S $C_6H_7O_2N$, Smp. 92°. Aus dem Oxim entsteht durch mannschen Mischung ein bei 108° schm. N-haltiger K Behandeln mit Alkali und Benzoylchlorid eine bei 99° Substanz liefert. Vf. beabsichtigt, von obigem Oxim a quis [4]) zu Furanamin zu gelangen.

S. S. Sandelin. Über Furbernsteinsäure [5]). — *ester* liefert, in A. gelöst und mit 1 Mol. in W. gelösten hitzt, *β-Fur-β-cyanpropionsäureester*, $C_{10}H_{11}O_3N$ = $CH_2COOC_2H_5$, Öl, $Sdp._{33}$ 174,5°. Läßt man auf Fur (1 Mol.) in A. 2 Moll. CNK in W. einwirken, so entste

---

[1]) Chem. News 82, 165. — [2]) Compt. rend. 130, 255— 492—499. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 23, 32; dieser JB., S. 1 487—489.

propionsäure, $C_8H_7O_3N$, Nadeln aus Bzl., Smp. 109°, l. in kaltem W., wl. in Ligroin, gibt mit Alkalien, wie der Ester, Furbernsteinsäure, beim Kochen mit W. *Furbernsteinsäuremonamid*, $C_8H_9O_4N$, Nadeln, Smp. 155°. Furbernsteinsäure: Ag-Salz, weiß, gelatinös; K-Salz. *Furbernsteinsäurediamid*, aus dem Methylester mit konz. NH_3, dünne Blättchen (aus sd. W.), Smp. oberhalb 220° unter Zers. *Dihydrazid der Furbernsteinsäure*, $C_8H_{12}O_3N_4$, aus dem Ester durch NH_2NH_3OH, Smp. 159 bis 161°; sll. in W., unl. in Ä. *Dibenzalverb. des Hydrazids*, aus dem Hydrazid (1 Mol.) und Benzaldehyd (2 Moll.), $C_{22}H_{20}O_3N_4$, Smp. 199 bis 200°; Pulver aus A. *Schm.*

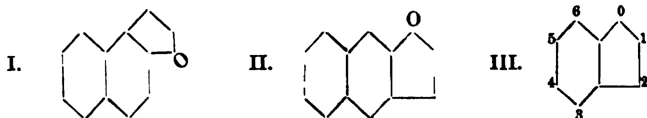
S. S. Sandelin. Über Furfurylbernsteinsäure [1]). — Furalmalonsäure gibt bei der Reduktion mit NaHg Furfurylmalonsäure, $C_4H_3O.CH_2CH(COOH)_2$ [2]). Diese gibt mit A. + SO_4H_2 *Furalmalonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{16}O_5$, Sdp.$_{33}$ 171 bis 173°, Sdp.$_{760}$ 265 bis 267°. Dieser Ester gibt mit Na + Chloressigester *Furfuryläthenyltricarbonsäuretriäthylester*, $C_{16}H_{22}O_7$, Sdp.$_{25}$ 212 bis 213,5°. *Furfuryläthenyltricarbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_7$, Smp. 155 bis 156° unter Zers. *Furfurylbernsteinsäure*, aus vorstehender durch Erhitzen unter CO_2-Abspaltung erhalten, $C_9H_{10}O_5$, Smp. 139,5 bis 140°. *Furfurylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{13}H_{18}O_5$, Sdp.$_{67}$ 213,5 bis 215°. *Schm.*

R. Stoermer und J. Boes. Über das Vorkommen homologer Cumarone im Teer [3]). — Vff. haben unter Benutzung einer früheren Beobachtung [4]) die Cumarone in der Weise nachgewiesen, daß sie deren aus dem Teer erhaltene Polymerisationsprodd. der trockenen Dest. unterwarfen, wodurch ein Teil als Monomere wiedererhalten, ein anderer Teil unter Abspaltung von Kohlenstoff zu den Kresolen zers. wird. Während das o-Kresol durch Phenylcyanat als Urethan sich charakterisieren ließ, wurde die Identifizierung der drei Kresole dadurch herbeigeführt, daß sie methyliert und durch Oxydation in die entsprechenden Methoxybenzoësäuren übergeführt wurden, die bei der Verseifung alle drei Oxybenzoësäuren lieferten. Als Material diente Teer aus Erkner, Sdp. 185 bis 195°. In gleicher Weise wurde aus einer anderen Teerfraktion, Sdp. 215 bis 225°, aus Erkner ein *Dimethylcumaron* (4,6-Dimethylcumaron) nachgewiesen. *Schm.*

R. Stoermer. Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe [5]). — Vf. gibt zunächst eine Übersicht der verschiedenen Cumaronsynthesen, von denen sich die aus Aryloxylacetonen zur Darst. methylierter Cumarone und die aus Aryloxylacetalen zur Darst. der Cumarone besonders eignen. Statt des Acetals kann auch der zugehörige Aldehyd verwendet werden. Dem durch Kondensation von β-Naphtoxylacetal mit $ZnCl_2$ und Eisessig erhaltenen Furan kommt die Formel I, nicht die Formel II zu. Bei der Darst. der Cumarone aus Aryloxyacetalen durch Kondensationsmittel entstehen in reichlicher Menge Polymere, deren Molekulargröße etwa die 6 fache des Monomeren ist. Polymere, die die 4- und 8 fache Molekulargröße besitzen, entstehen aus Cumaronen

[1]) Ber. 33, 489—491. — [2]) Ber. 21, 1080 (Marckwald). — [3]) Ber. 33, 3013—3020. — [4]) K. v. Finckh, Dissert. Rostock, April 1899; Krämer, Spilker, Ber. 33, 2257; dieser JB., S. 949; Stoermer, Ann. Chem. 312, 237; 313, 79; dieser JB., S. 1443 u. 1447. — [5]) Ann. Chem. 312, 237—336.

durch Polymerisationsmittel. Alle Polymeren liefern bei der Dest. das Monomere teilweise zurück.



Das 3,4,6-Trimethylcumaron liefert ein kristallisiertes Polymeres, dem die 3fache Molekulargröße zukommt. Vf. gibt Strukturformeln für diese Polymere. Vf. bespricht ausführlich die Darst. von Cumaronen, die durch Halogen- oder Nitrogruppen substituiert sind. Halogencumarone werden nach der etwas modifizierten Rössingschen [1]) Methode, Nitroderivate durch Nitrierung erhalten. Bei der Nitrierung wird das Cumaron gleichzeitig zur Salicylsäure abgebaut, die in Form der m-Nitrosalicylsäure erhalten wird. Amine waren aus den Nitroverbb. nicht darstellbar. Durch Erhitzen von Mono-(1)bromcumaron mit alkoh. KOH entsteht *o-Oxyphenylessigsäure*, bzw. deren Äther, aus 2-Chlorcumaron Cumaranon; dieser Abbau ist ein endgültiger Beweis gegen die Dennstedtsche Cumaronformel [2]). *o-Oxymandelsäurealdehyd* entsteht aus dem Dichloradditionsprod. des Cumarons mit Natriumacetat oder Borax. *Cumaranon* entsteht am bequemsten aus Phenoxyessigsäure mit P_2O_5 in Bzl. Vf. schlägt vor, die Kohlenstoffatome des Cumarons nach Schema III zu numerieren, und gibt eine Übersicht der verschiedenen Isomerie- und Substitutionsmöglichkeiten. — I. Cumaron, C_8H_6O. *Polymeres Cumaron*, $(C_8H_6O)_6$, Smp. 80 bis 100°. *α-Paracumaron*, $(C_8H_6O)_4$, Smp. 230 bis 240°. *β-Paracumaron*, $(C_8H_6O)_8$. Smp. 130 bis 140° unter Zers. II. Methylcumaron, C_9H_8O. *1-Methylcumaron* aus α-Phenoxypropionacetal, C_9H_8O, Sdp. 189 bis 191°. *α-Phenoxypropionacetal*, $C_{13}H_{20}O_3$. Sdp.$_{14}$ 131 bis 132°. *α-Phenoxypropionsäurealdehyd*, $C_9H_{10}O_2$, Sdp.$_{16}$ 99 bis 101°. Oxim, Smp. 110°. Semicarbazon, Smp. 161,5°. *Phenacetoloxim*, dickes Öl; *Phenacetolsemicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, Smp. 173°. *Amidoguanidinderivat* des Phenacetols, $C_{10}H_{14}ON_4$, Smp. 154°. *Hydrazon*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, Smp. 100 bis 101°. *2-Methylcumaron*, C_9H_8O, Sdp. 193 bis 194°. Pikrat, $C_{15}H_{11}O_8N_3$, Smp. 79 bis 80°. *2-Methylmetacumaron*, $(C_9H_8O)_6$. *α-2-Methylparacumaron*, $(C_9H_8O)_4$, Smp. gegen 200°. *p-Kresoxylacetal* (aus p-Kresol, Natriumäthylat und Monochloracetal), $C_{13}H_{20}O_3$, Sdp. 270°. *m-Kresoxylacetal*, $C_{13}H_{20}O_3$ (analog aus m-Kresol), Sdp. 267 bis 268°, o-Kresoxylacetal (analog aus o-Kresol) Sdp. 262°. *Oxim des p-Kresoxylacetaldehyds*, Smp. 99°. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, Smp. 177°. Semicarbazon der o-Verb., $C_{10}H_{13}O_2N_3$, Smp. 151°. Thiosemicarbazon der m-Verb., $C_{10}H_{13}ON_3S$, Smp. 107°. *4-Methylcumaron*, C_9H_8O, Sdp. 197 bis 199°. Pikrat, $C_{15}H_{11}O_8N_3$, Smp. 73°. *4-Methylmetacumaron*, $(C_9H_8O)_6$, Smp. 120° unter Zers. *5-Methylcumaron* (aus m-Kresoxyacetal mit $ZnCl_2$ und Eisessig), C_9H_8O, Sdp. 195 bis 196°. *Pikrat*, $C_{15}H_{11}O_8N_3$, Smp. 72°. *5-Methylcumarin* aus m-Homosalicylaldehyd, $C_{10}H_8O_2$, Smp. 90°. *5-Methyl-1-cumarilsäure*, $C_{10}H_8O_3$, Smp. 156°. *5-Methylmetacumaron*, $(C_9H_8O)_6$. *5-Methyl-β-paracumaron*, $(C_9H_8O)_8$.

[1]) Ber. 17, 3000; JB. f. 1884, S. 1041—1044. — [2]) Ber. 28, 1334; JB. f. 1895, S. 2226.

6-Methylcumaron, C_9H_8O, Sdp. 190 bis 191°. *6-Methylmetacumaron*, $(C_9H_8O)_6$, Smp. etwa 100°. III. *Cumarone*, $C_{10}H_{10}O$. *Kresoxylpropionacetale*, $C_{14}H_{22}O_3$: o-, $Sdp._{15}$ 139 bis 140°, m-, Sdp. 271°, p-, Sdp. 272°. *Kresoxylpropionaldehyde*, $C_{10}H_{12}O_2$: o-, $Sdp._{13}$ 105 bis 107°, m-, $Sdp._{18}$ 119 bis 120°, p-, $Sdp._{13}$ 109 bis 111°. *Oxime*: o-, Smp. 113 bis 114°, m-, Smp. 103°, p-, Smp. 90 bis 91°. *Semicarbazone*: m-, Smp. 161°, p-, Smp. 152°. *Kresoxylpropionsäuren*: o-, Smp. 93°, m-, Smp. 105°, p-, Smp. 97°. *1,4-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 211 bis 213°. *1,5-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. (217 bis 218°). *Pikrat* 58 bis 59°. *o-Aldehydo-m-kresoxypropionsäure*, Smp. 114 bis 115°. *1, 6-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 208 bis 209°. *2,4-; 2,5-; 2,6-Dimethylcumarone* entstehen aus den entsprechenden Kresacetolen. *Kresacetole*: o-, Sdp. 240 bis 241°, m-, Sdp. 248°, p-, Sdp. 255°. *Oxime*: o-, m-, p- ölig; *Phenylhydrazone*: o- und m- ölig, p-, Smp. 90°. *Semicarbazone*: o-, Smp. 178°, m-, Smp. 147°, p-, Smp. 187°. *2,4-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, $Sdp._{747}$ 218 bis 220°. *Pikrat*, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Smp. 108°. *2, 5-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 222°. *Pikrat*, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Smp. 76°. *2,6-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 216 bis 217°. *Pikrat*, Smp. 68°. *4,6Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 221 bis 222°. *Pikrat*, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Smp. 78 bis 79°, zugeh. Metacumaron, Zersp. etwa 115°. *4,5-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 221°. *Pikrat*, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Smp. 65 bis 66°. *3, 5-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 219°. *Pikrat*, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Smp. 61,5°. *s-m-Xylenoxylacetal*, Sdp. 287 bis 288°. Hieraus durch Kochen mit verd. SO_4H_2 das *Aldehydhydrat*, $(CH_3)_2C_6H_3O.CH_2CH(OH)_2$, Smp. 68°. *3,6-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 216°. *Pikrat*: $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Smp. 101°. *5,6-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 218°. *Pikrat*, Smp. 63°. v-o-Xylenoxylacetal, $Sdp._{15}$ 165°. *4-Äthylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 217 bis 218°. *p-Äthylphenoxylacetal*, Sdp. 288 bis 289°. Zugeh. *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$, Smp. 100,5°. *p-Äthylphenoxyacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_{14}O_3$, Smp. 49°. *p-Äthylphenoxylacetaldoxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$, Smp. 104°. *Semicarbazon*, Smp. 173°. *6-Äthylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, Sdp. 215°. *o-Äthylphenoxylacetal*, Sdp. 275°. IV. Cumarone, $C_{11}H_{12}O$. *2,4,5-Trimethylcumaron*, $C_{11}H_{12}O$, Smp. 40,5°, Sdp. 249 bis 250°. *Pikrat*, $C_{17}H_{15}O_8N_3$. *o-Xylenacetol*, Sdp. 272 bis 273°. *Semicarbazon*, Smp. 164,5°. *Oxim*, Smp. 70°. *2, 3, 6-Trimethylcumaron*, $C_{11}H_{12}O$, Smp. 55°, Sdp. 243°. *Pikrat*, $C_{17}H_{15}O_8N_3$, Smp. 98°. *p-Xylenacetol*, $C_{11}H_{14}O_2$, Sdp. 261°. *Semicarbazon*, Smp. 182°. *Oxim*, Smp. 132°. *2,4,6-Trimethylcumaron*, $C_{11}H_{12}O$, Sdp. 232°. *Pikrat*, Smp. 66°. m-Xylenacetol, $C_{11}H_{14}O_2$, Smp. 140°, Sdp. 263°. *Oxim*, Smp. 133°. *Semicarbazon*, Smp. 145°. *3,4,6-Trimethylcumaron*, $C_{11}H_{12}O$, Sdp. 236°. *Pikrat*, $C_{17}H_{15}O_8N_3$, Smp. 105°. Trimolekulares Polymerisationsprod., $(C_{11}H_{12}O)_3$, Smp. 168°. *4-Isopropylcumaron*, $C_{11}H_{12}O$, Sdp. 235°. p-i-Propylphenoxylacetal, Sdp. 287 bis 288°. *p-i-Propylphenyloxylaldehydhydrat*, Öl. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$, Smp. 127 bis 128°. *Thiosemicarbazon*, $C_{17}H_{17}ON_3S$, Smp. 95°. V. *Cumarone*, $C_{12}H_{14}O$. *1,3,4,6-Tetramethylcumaron*, $C_{12}H_{14}O$, Sdp. 241 bis 242°, Smp. + 18°. *Pseudocumenoxylpropionacetal*, $C_{16}H_{26}O_3$, $Sdp._{16}$ 159 bis 160°. *3, 6-Methylisopropylcumaron*, $C_{12}H_{14}O$, Sdp. 241 bis 242°. *Thymoxylacetal*, Sdp. 280 bis 281°. *3,6-Isopropylmethylcumaron*, $C_{12}H_{14}O$, Sdp. 238 bis 240°. *Carvacroylacetal*; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, Smp. 253°. *4-Tertiärbutylcumaron*, $C_{12}H_{14}O$, Sdp. 238 bis 241°. VI. Cumarone, $C_{12}H_8O$. *β-Naphto-α-furan*, $C_{12}H_8O$, aus β-Naphtoxylacetal, Smp. 60

bis 61°, Sdp. 284 bis 286° (unkorr.). *Pikrat*, $C_{18}H_{11}O_8N_3$, Smp. 141°. Entsteht auch aus *β-Naphto-α-furan-8-carbonsäure*, $C_{13}H_8O_3$, Smp. 191 bis 192°. *α-Naphtofuran*, $C_{12}H_8O$, Smp. —7°, Sdp.$_{755}$ 282 bis 284°. *Pikrat*, $C_{18}H_{11}O_8N_3$, Smp. 113°. VII. *Cumarone*, $C_{13}H_{10}O$. *7-Methyl-β-naphto-α-furan*, $C_{13}H_{10}O$, Smp. 59°, aus *Pikrat*, $C_{19}H_{13}O_8N_3$, Smp. 156°. *β-Naphtacetol*, $C_{13}H_{12}O_2$, Smp. 78°. *Oxim*, Smp. 123°. *Phenylhydrazon*, Smp. 154°, *Semicarbazon*, Smp. 203°. *2-Methyl-α-naphtofuran*. $C_{13}H_{10}O$, Sdp. 296 bis 299°, aus *α-Naphtacetol*, Sdp.$_{14}$ 205 bis 208°: *Semicarbazon* des letzteren, Smp. 103°. VIII. *Substitutionsprodd. der Cumarone*. A. Einw. von Halogenen auf Cumaron und Synthese halogenierter Cumarone (gemeinschaftlich mit O. Richter und K. P. Grälert). Bei der Einw. von Halogen auf die Monohalogenide des Cumarons wurden folgende Verbb. erhalten: *1,2-Dibromcumaron*, $C_8H_4OBr_2$, Smp. 27°, Sdp. 269 bis 270°, gibt bei weiterer Behandlung mit Br *1,2,4(?)-Tribromcumaron*, $C_8H_3OBr_3$, Smp. 85°, Sdp. 315 bis 320°. Aus dem Dibromid entsteht durch NO_3H ein *Nitrokörper* vom Smp. 188° neben Pikrinsäure. *1,2-Trichlorhydrocumaron* (oder *1,2,4(?)-Trichlorcumaron*), ($C_8H_5OCl_3$ oder $C_8H_3OCl_3$), Smp. 78°, Sdp. 258 bis 260°. *1,2-Dichlorcumaron*, $C_8H_4OCl_2$, Smp. 25 bis 26°, Sdp. 226 bis 227°. *Dichlorcumaron*. $C_8H_4OCl_2$, Smp. 42 bis 43°, gibt mit Chlor Tetrachlorcumaron, $C_8H_2OCl_4$ oder $C_8H_4OCl_4$, Smp. 131°. Zur Darst. von *Monochlorcumaron*, C_8H_5OCl. wird Cumaron in CS_2 bei niedrigerer Temperatur mit Cl gesättigt, es entsteht ein Dichlorid, das bei der Dest. in ein Gemisch von 1- und 2-Chlorcumaron zerfällt; bei höherer Temperatur entsteht ein *Dichlorcumaron*, Smp. 72° (1,4(?)-Dichlorcumaron). *4-Bromcumaron* entsteht neben *Bromaldehydophenoxyessigsäure*, $C_9H_7O_4Br$ (Smp. 163 bis 164°). beim Erhitzen von Bromsalicylaldehyd, Chloressigsäure und KOH in A.-W. auf 180°, Sdp. 226°. *Bromaldehydophenoxyessigsäure* liefert nach Rössings Methode wenig Bromcumaron, aber viel *Bromcumaroxyessigsäure*, $C_{11}H_9O_5Br$, Smp. 255 bis 256°. Bromsalicylaldehyd lieferte mit Chloressigsäure und der berechneten Menge KOH auf 198 bis 200° erhitzt, neben Bromcumaron, *Bromcumarilsäure*, $C_6H_3Br{<}{}^{O}_{CH}{\gg}CCOOH$. Smp. 253° (O : Br = 1 : 4). *4-Chlorcumaron*, C_8H_5OCl, Sdp. 215 bis 217°, entsteht analog der Br-Verb. als Clorsalicylaldehyd. *Chloraldheydophenoxyessigsäure*, $C_9H_7O_4Cl$, Smp. 169 bis 170°. *4,1-Chlorcumarilsäure*, $C_9H_5O_3Cl$, Smp. 258°. *6-Chlorcumaron*, C_8H_5OCl, entsteht aus o-Chlorphenoxylacetal. Sdp. 210 bis 212°. B. *Einwirkung von Halogonen auf die Naphtofurane*. *β*-Naphto-*α*-furan liefert mit 1 Mol. Cl in Ä. *7,8-Dichlor-β-naphtohydrofuran*, $C_{12}H_8OCl_2$, Smp. 74°, das mit alkoh. KOH Monochlornaphtofuran, $C_{12}H_7OCl$, Smp. 55°, liefert. Durch überschüssiges Cl im Sonnenlicht in CS_2-Lsg. entsteht *Trichlornaphtofuran*, $C_{12}H_5OCl_3$, Smp. 144°, durch Br *4(bzw. 5),8-Dibrom-β-naphto-α-furan*, $C_{12}H_6OBr_2$, Smp. 82°. *α*-Naphtofuran addiert in Ä. 2 Atome Cl; die entstandene Verb. spaltet mit sd. alkoh. KOH 1 Cl ab unter Bildung von 1 (bzw. 2)-Chlor-*α*-naphtofuran, $C_{12}H_7OCl$, Smp. 47°. In derselben Weise entsteht *1(bzw. 2)-Monobrom-α-naphtofuran*, $C_{12}H_7OBr$, Smp. 76°. 4 Atome Br erzeugen ein Bromid, das mit alkoh. KOH *1(?)-Dibrom-α-naphtofuran*. $C_{12}H_6OBr_2$, Smp. 109°, liefert. C. *Einwirkung konz. Salpetersäure auf*

Cumaron [1]). Die Synthese nitrierter Cumarone ist nicht gelungen. D. *Synthese von Ketonderivaten des Cumarons.* 1-Acetylcumaron (aus Natriumsalicylaldehyd und Monochloraceton) liefert mit $KMnO_4$ *Cumaroylameisensäure*, $C_{10}H_6O_4$, Smp. 156°; hieraus entsteht durch Br das Bromid, $C_8H_5OCOCH_2Br$, Smp. 89°, das mit Natriumsalicylaldehyd *Dicumarylketon*, $C_6H_4<{O \atop CH}\geqslant CH-CO-CH\leqslant{O \atop CH}>C_6H_4$, Smp. 154°, liefert. Aus halogenierten Salicylaldehyden entstehen *1-Acetyl-4-bromcumaron*, $C_{10}H_7O_2Br$, Smp. 109 bis 110°. *Phenylhydrazon*, Smp. 164°, *Oxim*, Smp. 160 bis 161°, *Semicarbazon*, Smp. 218°. *1-Acetyl-4-chlorcumaron*, $C_{10}H_7O_2Cl$, Smp. 104°. *Phenylhydrazon*, Smp. 90 bis 92°, *Oxim*, Smp. 162 bis 164°. E. *Synthese von Methoxylcumaronen.* Kocht man die drei isomeren Methoxyphenoxylacetale mit gewöhnlicher verd. H_2SO_4, so liefert nur die m- und p-, nicht die o-Verb. Methoxylcumarone. *4-Methoxycumaron* (aus Methylacetalylhydrochinon, $CH_3OC_6H_4OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.$_{38}$ 192 bis 194°), $C_9H_8O_2$, Sdp. 230 bis 240°. *Methylhydrochinonacetaldehydhydrat*, $C_9H_{12}O_4$, Smp. 75 bis 76°. *5-Methoxylcumaron*, $C_9H_8O_2$, Sdp. 232 bis 233°. *Pikrat*, $C_{15}H_{11}O_9N_3$, Smp. 64 bis 65°, aus *Methylacetylalresorcin*, Sdp.$_{15}$ 170 bis 172°. *Schm.*

R. Stoermer und F. Bartsch. Synthesen des Cumaranons (Ketocumarans) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren [2]). — Die Cumaranone werden durch Einw. von P_2O_5 auf Phenoxyessigsäure bzw. deren Homologen in Bzl.-Lsg. gewonnen, jedoch in geringer Ausbeute. Nebenbei entsteht ein rotbrauner Farbstoff, $C_{16}H_{10}O_3$, vermutlich durch intramol. Kondensation zweier Moll. Cumaranon, vielleicht ähnlich wie Indigrot aus Indoxyl entsteht. Die *Monoxybenzalcumaranone* sind beizenfärbende Farbstoffe, die sich nicht zur Verwendung eignen. — *Cumaranon*, $C_8H_6O_2$, Smp. 101 bis 102°; *Semicarbazon*, $C_9H_9O_2N_3$, Smp. 231°; *Oxim*, $C_8H_7O_2N$, Smp. 159°; *Cumaranondichlorid*, $C_8H_6OCl_2$, Sdp.$_{30}$ 115 bis 120°. *Oxybenzalcumaranon*, $C_{15}H_{10}O_3$, 1-o-Verb., Smp. 208°, 1-p-Verb., Smp. 242°, beide zers.; *6-Methylcumaranon*, $C_9H_8O_2$, Smp. 102°; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, Smp. 229°; *Oxim*, $C_9H_9O_2N$, Smp. 148°; *Oxybenzal-6-methylcumaranon*, $C_{16}H_{12}O_3$, *1-o-Verb.* 196°, *1-p-Verb.* 210 bis 215°, beide zers.; *5-Methylcumaranon*, $C_9H_8O_2$, Sdp.$_{15}$ 106 bis 112°; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, Smp. 208°; *Oxim*, $C_9H_9O_2N$, Smp. 151°; *Oxybenzal-5-methylcumaranon*, $C_{16}H_{12}O_3$, *1-o-Verb.*, Smp. 192°, *1-p-Verb.* Subl. 212°, beide zers. *4-Methylcumaranon*, $C_9H_8O_2$, sd. unzers. im Vakuum; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, Smp. 181°; *Oxim*, $C_9H_9O_2N$, Smp. 144°; *Oxybenzalverbb.*, $C_{16}H_{12}O_3$, *1-o-Verb.*, Sbl. 210° zers., *1-p-Verb.*, Zers. 163°; *4, 6-Dimethylcumaranonoxim*, $C_{10}H_{11}O_2N$, Smp. 148°. *Schm.*

R. Stoermer. Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe. IX. Die Aufspaltung des Cumarons und Naphtofurans [3]). — Vf. ließ KOH auf Chlorcumaron unter Druck bei 180 bis 190° einwirken und erhielt hierbei a) Säuren: *o-Oxyphenylessigsäure*, *Äthylätheroxyphenylessigsäure*; b) neutrale Körper: *Cumaranon*, *Lacton der Oxyphenylessigsäure*, *1-* und *2-Äthoxycumaron*, Phenol (?) und einen nicht flüchtigen Aldehyd. *o-Oxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_3$, Smp. 144 bis 145°. Na-Salz

[1]) Vgl. Stoermer und Richter, Ber. 30, 2094; JB. f. 1897, S. 2479. — [2]) Ber. 33, 3175—3181. — [3]) Ann. Chem. 313, 79—97.

+ H_2O, Ba-Salz + 4 H_2O. *Äthylätheroxyphenylessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, Smp. 103 bis 104°. *Lacton der o-Oxyphenylessigsäure*, $C_8H_6O_2$. 2 Isomere: a) Smp. 28 bis 28,5°, labil; b) Smp. 49°, stabil. *o-Oxyphenylacetamid*, $C_8H_9O_2N$, Smp. 116 bis 117°. *o-Oxyphenylacetanilid*, $C_{14}H_{13}O_2N$, Smp. 151 bis 152°. *o-Oxyphenylessigsäurephenylhydrazid*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, Smp. 180°. *o-Oxyphenylessigsäurehydrazid*, $C_8H_{10}O_2N_2$, Smp. 153 bis 154°. *o-Oxyphenylessigsäurelacton* gibt mit P_2Cl_5 das *Chlorid*, $C_8H_6OCl_2$, Sdp.$_{30}$ 115 bis 120°; unter Umständen *2-Chlorcumaron*, Sdp. 199 bis 201°. Sym. *m-Chlorooxyphenylessigsäure* aus Dichlorcumaron, Smp. 72°, $C_8H_7O_3Cl$, Smp. 129,5°. *Lacton*, $C_8H_5O_2Cl$, Smp. 23°. *2-Äthoxycumaron*, $C_{10}H_{10}O_2$. Sdp. 233 bis 240°. Weit leichter und einfacher als beim Chlorcumaron verläuft die Aufspaltung bei den gechlorten und gebromten Naphtofuranen; es werden Naphtylessigsäuren erhalten. So liefert *Chlor-β-naphto-α-furan: β-Oxy-α-naphtylessigsäure*, $C_{12}H_{10}O_3$, Smp. 147°, Cu-Salz. *Lacton*, $C_{12}H_8O_2$, Sdp.$_{20}$ 234, Smp. 104°. *Dibromnaphtofuran* liefert bei der Spaltung eine gebromte *2-Oxynaphtyl-1-essigsäure*, deren Br-Atom in 6 oder 7 steht, $C_{12}H_9O_3Br$, Smp. 166°, Ba-Salz. *Lacton*, $C_{12}H_7O_2Br$, Sdp.$_{30}$ 310°, Smp. 97°. Die gebromte *2-Oxynaphtyl-1-essigsäure* gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Säure vom Smp. 165 bis 170°; diese liefert bei der Sublimation das *Anhydrid der β-Bromphtalsäure* von Nourisson[1]), $C_8H_3O_3Br$, Smp. 113°. *Trichlor-β-naphtofuran*, Smp. 144°, gibt bei den Spaltungen mit alkoh. KOH eine *Dichloroxynaphtylessigsäure*, $C_{12}H_8O_3Cl_2$, Smp. 194°. *Cumarondichlorid*, mit Natriumacetatlsg. geschüttelt, liefert *Monochlorcumaron* und *o-Oxymandelsäurealdehyd*. *o-Oxymandelsäurealdehyd*, $C_8H_8O_3$, Smp. 63 bis 64°. *Semicarbazon*, Smp. 189 bis 190°. *Osazon*, $C_{20}H_{18}ON_4$, Smp. 197°. *Schm.*

Pyrrolgruppe.

O. Bocchi. Einwirkung von Bromoform und Chloroform auf einige Pyrrole.[2]) — Chlf. und Bromoform geben mit αα'-Dimethylpyrrol β-Chlor-αα'-dimethylpyridin bzw. β-Brom-αα'-dimethylpyridin. Gibt man zu einer Lsg. von C_2H_5ONa *αα'-Dimethylpyrrol* und läßt dann Chlf. zufließen, so tritt anfangs heftige Rk. ein, so daß man abkühlen muß. Nachdem die Rk. nachgelassen, erhitzt man das Ganze noch 2 Stdn., verd. nach dem Erkalten mit W. und scheidet das *β-Chlor-αα'-dimethylpyridin*, C_7H_8NCl, durch KOH (fest) ab. Durch Dest. mit Wasserdampf erhält man die neue Base, die durch etwas unverändertes Pyrrol sowie Chlf. verunreinigt ist. Dieses Gemisch erhitzt man mit HCl einige Stunden, dampft ab und destilliert nach Zusatz von KOH von neuem im Wasserdampfstrome. Die so gereinigte Base bildet eine farblose Fl. *Chlorhydrat*, farblose Nadeln. *Pikrat*, $C_{13}H_{11}O_7N_4Cl$, gelbe, bei 150 bis 151° schm. Nadeln; *Au-Salz*, feine, bei 131° schm. Nadeln; *Pt-Salz*, buttergelbe, bei 212° schm. Nädelchen. Durch Einw. von Bromoform auf αα'-Dimethylpyrrol erhält man *β-Brom-αα'-dimethylpyridin*, dessen *Chlorhydrat* farblose Nädelchen bildet. *Pikrat*, $C_{13}H_{11}O_7N_4Br$, lange

---

[1]) Ber. 20, 1016; JB. f. 1887, S. 2016. — [2]) Gazz. chim. ital. 30, I, 89—96.

, bei 148° schm. Nadeln. Red. man *αα'-Dimethylbromlutidin*, indem zu dessen HCl-Lsg. innerhalb einiger Tage Zn zugibt, so gelangt zum *α α'-Dimethylpyridin*, das durch sein Pikrat (Smp. 160 bis), sowie das Au- und Pt-Salz identifiziert wurde. Hierdurch wird onstitution des aus Bromoform und *αα'*-Dimethylpyrrol erhaltenen rod. erwiesen, da das von Conrad und Epstein dargestellte Dimethyl-*γ*-pyridin (Pt-Salz, Zers.-Punkt 238 bis 239°, Pikrat, 166 bis 167°, Au-Salz, Smp. 154 bis 155°) sich in seinen Salzen ler obigen Verb. unterscheidet, so daß man für das Halogen bei genannten Pyridinbasen die *β*-Stellung annehmen muß. Die Einw. Bromoform auf *αβ-Dimethylpyrrol* in Ggw. von C_2H_5ONa lieferte halogenhaltige Pyridinbasen, von denen die eine ein in Nadeln . 176°) kristallisierendes Pikrat, die andere ein bei 170° schm. t gibt, deren Analyse aber wegen unzureichendem Material unter-n mußte. *α-Methyl-α'-phenylpyrrol* reagiert mit Bromoform nur schwierig und führt diese Rk. nur zu einer Spur Pyridinverb. *Tr.*

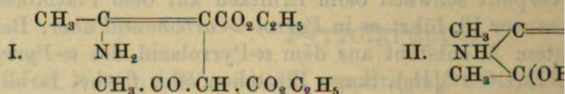
A. Piccinini und L. Salmoni. Darstellung und Eigenschaften -Pyrrylurethans[1]). — Beim Erhitzen des Methylesters der Pyrrol-bonsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (50%ig) in Lsg. entsteht quantitativ das *Hydrazid der Pyrrol-α-carbonsäure*, N.CONHNH₂, farblose Kristalle (aus A.), die gegen 210° gelb n und dann bei 231 bis 232° schm. Besitzt stark reduzierende schaften, bildet mit Benzaldehyd ein in farblosen Flittern kristal-endes, bei 164 bis 165° schm. *Pyrroylhydrazon*, $C_4H_4N.CONH.N$ $.C_6H_5$. Salpetrige Säure führt das Hydrazid in *α-Pyrroylazid*, N.CO.N<(N≡N), über. Smp. 105° unter Gasentw., unl. in kaltem W., A., ll. in Ä., verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. erender H in saurer Fl. führt es in *Pyrrol-α-carbonamid* über. Beim en mit absolutem A. entsteht aus dem *α*-Pyrrolazid das *α-Pyrryl-an*, $(C_4H_4N)NH(COOC_2H_5)$, lange Blättchen oder flache, farblose ln, Smp. 55 bis 56°, verändert sich an der Luft, sowie durch Einw. verd. Säuren. Eine Lsg. des Urethans in konz. HCl kann man Zeit erhitzen, ohne das Urethan zu zers., KOH fällt es dann un-dert wieder aus. Läßt man auf eine Lsg. des Urethans in HCl trige Säure einwirken, so erhält man beim nachherigen Neutrali-mit Na_2CO_3 die *Nitrosoverb.*, $(C_4H_4N)N(NO)COOC_2H_5$, gelbliches allpulver (aus A.), das sich gegen 200° zers. In Essigsäureanhydrid ich das Urethan in der Kälte ohne Veränderung; erwärmt man auf Wasserbade auf 50 bis 60°, so beobachtet man die Bildung einer siv roten, dann violett werdenden Färbung, gleichzeitig entsteht ristallinisches Acetylderivat, das man nach dem Verdünnen mit W. Neutralisieren mit Alkali extrahieren kann. Beim Kochen mit iger wäss. KOH bleibt das Urethan einige Zeit unangegriffen, während it konz. KOH rasch unter Bildung eines harzigen Prod. gespalten Analog wirken $Ba(OH)_2$ bzw. $Ca(OH)_2$. Wäss. NH_3 löst es beim zen, im Rohr tritt Zers. ein. Gleichfalls zersetzt wird das Urethan

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 9, I, 359—361.

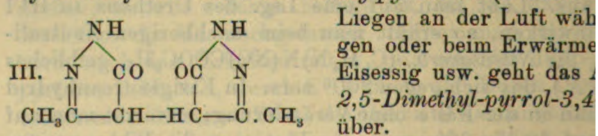
mit konz. HCl beim Erhitzen im Rohr in NH_3, C_2H_5 feste, in Ä. l. Verb., die noch nicht näher untersucht

Eugen Bamberger u. G. Djierdjian. Über de — Unter den Pyrrolderivaten fehlte bisher der P stellten ihn nach der Reimerschen Rk. her, um ihn mi vergleichen zu können und ev. die bekannte Synthese aus Pyrrolkalium und Chlf. aufzuklären. Der nac $C_4H_5N + CHCl_3 + 3KOH = C_4H_4N(CHO) + 3K$ stehende *Pyrrolaldehyd*, Smp. 45°, ist ein α-Aldehyd, in α-Carbopyrrolsäure überführen. Es sind von i Derivate dargestellt worden: *Pyrrolaldehyd-Natriu* $.CH\langle^{SO_3Na}_{OH}$; *Pyrrolaldehydphenylhydrazon*, C_4H_4N Smp. 139 bis 139,5°; *Pyrrolaldehyd-p-Nitrophenylhyd* $:N_2H.C_6H_4NO_2(p)$, Smp. 182,5 bis 183°; *Pyrrolald* $:NOH$, Smp. 164,5°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ aus dem Aldehyd die *α-Carbopyrrolsäure*, Smp. 2C suchung soll fortgesetzt werden. In einer Anmerku Vff. das bisher noch nicht bekannte *p-Nitrophenylhydr* Smp. 229,5 bis 230,5°.

Ludwig Knorr und Paul Rabe. Über Zwischenprodukten bei der Synthese von Pyrrolen au — Vff. stellen fest, daß analog den 1,3-Diketonen un 1,5-Diketonen auch die 1,4-Diketone mit NH_3 zu liefern, aus denen erst später durch Verlust eines derivate entstehen. So entsteht beim Einleiten von die absolut äth. Lsg. von *β-Diacetbernsteinsäureester* b *hexen-(2)-on(5)-dicarbonsäureäthylester (3,4)* (Formel



Daß dieser Verb. diese Formel und nicht die theoreti liche Formel II zukommt, folgt daraus, daß sie bei de Hydrazinhydrat das *Bis-3-methylpyrazolon* (Formel I

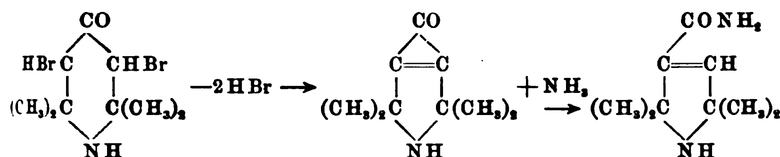


Liegen an der Luft wäh gen oder beim Erwärme Eisessig usw. geht das *2,5-Dimethyl-pyrrol-3,4* über.

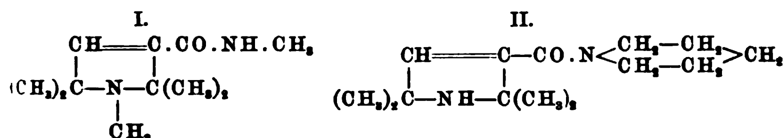
Hermann Pauly und Carl Boehm. Einwirk auf Dibromtriacetonamin [3]). — Die Vff. setzen die Pauly und Rossbach [4]) fort, nach welcher bei Ei Dibromtriacetonamin der Piperidonring des Triaceto Ausschaltung der CO-Gruppe in den Pyrrolinring ver dabei die folgende Rk. statt:

---

[1]) Ber. **33**, 536—542. — [2]) Daselbst, S. 3801—38 S. 919—923. — [4]) Ber. **31**, 2000.

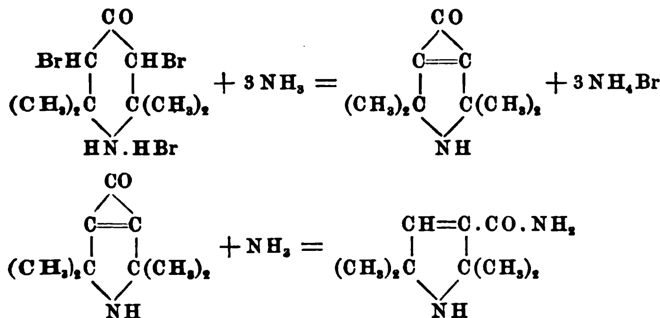


Ähnlich dem NH_3 wirken Amine, z. B. Methyl- und Benzylamin. Rein aromatische Amine, z. B. Anilin, liefern nur bräunliche Schmieren. Sekundäre Amine reagieren im gleichen Sinne wie die primären. Die Vff. versuchten auch, ein tertiäres Amin, das Trimethylamin, mit Dibromacetonamin in Rk. zu bringen, jedoch wurde nur ein Prod. erhalten, das sofort an der Luft verharzt. Es wurden folgende Verbb. erhalten. *Tetramethylpyrrolincarbonmethylamid*, $C_8H_{14}N.CO.NH.CH_3$, Erstarrungsp. 80°, Sdp.$_{10}$ 150° (bereits von Pauly und Rossbach beschrieben). Durch Jodmethyl entsteht das HJ-Salz des *N-Methyltetramethylpyrrolincarbonmethylamids* (Formel I), Smp. 108 bis 109°. Durch Verseifung des Methylamids entsteht das HCl-Salz der Tetramethylpyrrolincarbonsäure, $C_8H_{15}NO_2.HCl$. *Tetramethylpyrrolincarbonbenzylamid*, $C_8H_{14}N.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, Smp. 71°. *Tetramethylpyrrolincarbondimethylamid*, $C_8H_{14}N.CO.N(CH_3)_2$, Sdp.$_{15}$ 125°, Erstarrungsp. 45°.



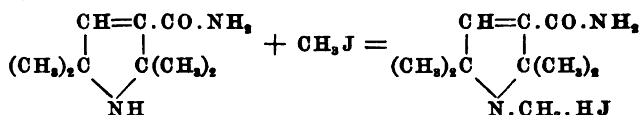
Es wurden sein *Chlorhydrat* und *Chloroplatinat* analysiert. *Tetramethylpyrrolincarbonpiperidid* (Formel II), Sdp.$_{19}$ 170°, Erstarrungsp. 74°. Diese Verb. ist als Kombination eines Pyrrolin- und Piperidinringes interessant. *Lw.*

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids. [D. R.-P. Nr. 109 345][1]). — Durch Einw. von Br auf Triacetonamin in stark bromwasserstoffsaurer Lsg. erhält man das *Bromderivat* des *Dibromtriacetonamins*. Das hieraus durch NH_3 entstehende *Iminotriacetonamin* ist das Amin einer Pyrrolincarbonsäure:



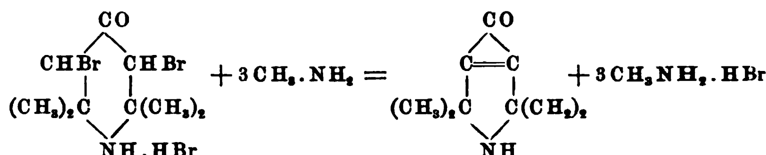
[1]) Patentbl. 21, 662.

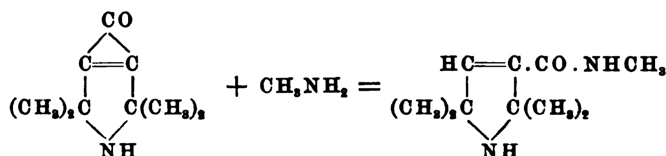
α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid. Dieses gibt nun mit Halogenalkylen n-Alkylderivate, z. B. mit Jodmethyl *n-Methyl-α-tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid*:



Die neu erhaltenen Prodd. sollen zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden, da sie mit Harnsäure ll. Salze geben. *Oett.*

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamiden. [D. R.-P. Nr. 109347][1]). — Durch Einw. primärer aliphatischer Amine auf Dibromtriacetonamin erhält man *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide.* Infolge der Eigenschaft, mit *Harnsäure* ll. Salze zu geben, sollen sie zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden.

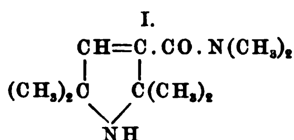




Oett.

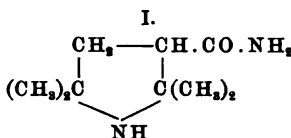
Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide. [D. R.-P. Nr. 109348][2]). — Läßt man auf die nach dem vorstehenden Patent erhaltenen Prodd. Halogenalkyle oder analoge Alkylierungsmittel einwirken, so erhält man *n-Alkylderivate der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide*, welche ebenfalls pharmazeutischen Zwecken dienen sollen. *Oett.*

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von Dialkylamiden der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 109350][3]). — Analog dem voranstehendem Patente treten gleich den primären aliphatischen Aminen auch die sekundären Amine der Fettreihe mit *Dibromtriacetonamin* oder dessen Salzen in Rk. Man erhält so durch Einw. von *Dimethylamin* das *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuredimethylamid* (I). Die Dialkylamide können am Stickstoff alkyliert werden; durch Reduktion gehen sie in Pyrrolidinderivate über. Sie sollen gleichfalls zu pharmazeutischen Zwecken verwendet werden. *Oett.*



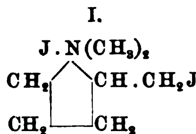
[1]) Patentbl. 21, 663. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 664.

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamiden und deren n-Alkylderivaten. [D. R.-P. Nr. 109346][1]). — Durch Einw. red. Agenzien auf das α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid erhält man das Dihydroderivat *α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid* (I). Ebenso werden aus den entsprechenden Alkylderivaten die betr. Pyrrolidinderivate erhalten. Zur Verwendung gelangen: 1. Die im Patente Nr. 109345[2]) erwähnten n-Alkylderivate des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids. 2. Die α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide des Patentes Nr. 109347[3]). 3. Die n-Alkylderivate der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide des Patentes Nr. 109348[2]). Durch die Eigenschaft der neuen Basen, mit Harnsäure sehr ll. Salze zu liefern, bilden sie eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes. *Oett.*



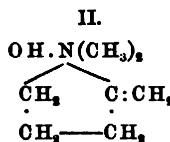
Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamide. [D. R.-P. Nr. 109346][4]). — Die nach dem Verfahren des voranstehenden Patentes sub 1 und 2 erhaltenen *n-Alkylderivate der α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamide* können auch durch Einw. von Jodalkylen auf α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamide und auf α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäurealkylamide gewonnen werden. *Oett.*

Richard Willstätter. Über die Reaktion des Dimethylpiperidins mit Halogenen[5]). — Von Merling[6]) ist nachgewiesen worden, daß die bei Einw. von Halogenwasserstoff auf Dimethylpiperidin und verwandte Basen gebildeten Additionsprodd. leicht in Pyrrolidinderivate übergehen. Unentschieden ließ genannter Forscher jedoch die Frage, ob bei Addition von Halogen Abkömmlinge des Pyrrolidins oder, der älteren Annahme gemäß, Piperidinderivate entstehen. Da bei solchen Additionsprodd., die mit Halogen entstehen, Halogen am 4ten und 5ten C steht, so war die Möglichkeit ebenso für die Schließung eines fünf- wie eines sechsgliederigen Ringes vorhanden. Es zeigte sich jedoch, daß die Bildung der Pyrrolidinderivate bevorzugt wird. Als Vf. behufs Darst. des Jodids auf in A. gelöstes *Dimethylpiperidin* unter Eiskühlung alkoh. Jodlsg. einwirken ließ, erhielt er *α-Jodmethyldimethylpyrrolidinammoniumjodid*, $C_7H_{15}NJ_2$ (Form. I), schneeweiße, lange, bei 211 bis 212° schm. Prismen, ll. in heißem W., wäss. Lsg. reagiert neutral, unl. in Ä., wird aus wäss. Lsg. durch konz. KOH unverändert abgeschieden. Läßt man behufs Darst. des Bromids von Dimethylpiperidin zu der Lsg. des bromwasserstoffsauren Salzes mit Eisessig verd. Br unter Kühlung fließen und alkalisiert dann mit NaOH unter Vermeidung von Erwärmung, so fällt das wahre *Bromid des Dimethylpiperidins* als farbloses, basisch reagierendes Öl aus, das in äth. oder alkoh. Lsg. Umwandlung in das entsprechende Ammoniumbromid erfährt. Zwischenprod. ist also $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. In dem oben genannten



[1]) Patentbl. 21, 663. — [2]) Daselbst, S. 662. — [3]) Daselbst, S. 663. — [4]) Daselbst, S. 664. — [5]) Ber. 33, 365—379. — [6]) Ann. Chem. 264, 310; vgl. JB. f. 1891, S. 857.

aus Dimethylpyridin entstehenden Ammoniumbromid sind die beiden Br-Atome ungleichartig gebunden, Einw. von AgCl führt zu *α-Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid*, $C_7H_{15}NClBr$, farblose Prismen oder sechsseitige Täfelchen, Smp. 224 bis 225° unter Zers. Aus der konz. Lsg. des Bromids erhält man mit JK das *α-Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumjodid*, $C_7H_{15}NBrJ$, viereckige Tafeln (aus W.), Smp. 218 bis 219° unter Aufschäumen. *Salze des α-Methylen-N-dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyds.* Erwärmt man Bromid oder Jodid des Dimethylpiperidins mit Alkalilauge, so resultieren Salze des ungesättigten Ammoniumhydroxyds (Formel II). *Jodid*, $C_7H_{14}NJ$, lange durchsichtige Prismen (aus A.), Smp. 196° unter Zers. *Bromid*, $C_7H_{14}NBr$, hygroskopische Nädelchen, *Chlorid*, sehr zerfließlich. *Pt-Salz*, $(C_7H_{14}NCl)_2PtCl_4$, orangerote tafelförmige Kristalle, zers. sich bei 210°, *Au-Salz*, $C_7H_{14}NAuCl_4$, goldgelbe Prismen oder Blättchen (aus W.). Es handelt sich nicht, wie Ladenburg annimmt, in den letzten beiden Salzen um Salze des Dimethylpiperideïns, da letztere Base erst unter Sprengung des Pyrrolidinringes entsteht, in analoger Weise, wie Dimethylpiperidin durch Aufspaltung des Pyridinkerns sich bildet. Im Jodid des Dimethylpiperidins läßt sich das an C gebundene J durch Behandlung mit Zn-Staub und konz. HJ durch H ersetzen, und man kommt zum *Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumjodid*, $C_7H_{16}NJ$, kleine, farblose reguläre Kristalle. *Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumplatinchlorid*, $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$, über das Chlorid bereitet, orangerote Oktaëder, Smp. 254° unter Zers. *Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumgoldchlorid*, $C_7H_{16}N.AuCl_4$, mikroskopische, bei 288 bis 289° unter Aufschäumen schm. Nädelchen. Um endgültig festzustellen, daß die Halogenadditionsprodd. des Dimethylpiperidins Pyrrolidinderivate sind, hat Vf. das *N-Methyl-α-methylpyrrolidin* aus dem Chlormethylat durch Dest. bereitet und mit Methylpiperidin verglichen. Bei der Reduktion mit Zn-Staub und Alkali bzw. W. werden die oben genannten Halogenadditionsprodd. unter Aufspaltung wieder in Dimethylpiperidin übergeführt. Das ungesättigte α-Methylendimethylpyrrolidinammoniumjodid, $C_7H_{14}NJ$, bleibt jedoch bei der Reduktion mit Sn und HCl intakt. *Tr.*

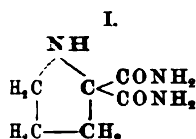


Richard Willstätter. Synthese der Hygrinsäure [1]). — Um zu bestätigen, daß die Hygrine in der Tat nahe Verwandte des Tropinons sind, hat der Vf. die α-Carbonsäure des N-Methylpyrrolidins auf synthetischem Wege dargestellt und ihre vollkommene Übereinstimmung mit der Hygrinsäure, welche durch Liebermanns Untersuchungen vortrefflich charakterisiert ist, konstatiert. Er ging hierzu von der αδ-Dibromvaleriansäure oder vom αδ-Dibrompropylmalonester aus. Letzteren stellte er aus dem nach der Rk. $CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2Br.CH_2.CH_2.Br = NaBr + CH_2Br.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$ erhaltenen *Brompropylmalonsäureester*, $Sdp._{14}$ 158 bis 160°, durch Bromierung dar, wobei sich der *αδ-Dibrompropylmalonsäureester*, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CBr(COOC_2H_5)_2$, $Sdp._{11}$ 177°, bildet. (Durch Erhitzen des Esters mit konz. HBr im Einschlußrohr entsteht die αδ-Dibromvaleriansäure.) Bei der Einw. von NH_3 auf den Dibrompropylmalonester entsteht das *Diamid*

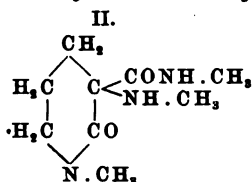
[1]) Ber. 33, 1160—1166.

der $\alpha_1\alpha_1$-*Pyrrolidindicarbonsäure* (I), Smp. 163°, aus dem durch Verseifung leicht CO_2 abgespalten wird und *Pyrrolidincarbonsäure*, Smp. wasserfrei 198°, gebildet wird, die der Hygrinsäure sehr ähnlich ist und durch das *Cu-Salz*, $(C_5H_8O_2N)_2Cu + 2H_2O$, und ihren *Äthylester*, Sdp.$_{11}$ 75 bis 76°, charakterisiert wurde. Als Nebenprod. bildet sich wahrscheinlich die $\alpha\delta$-Diamidovaleriansäure. Bei der Einw. von Methylamin auf den Dibrompropylmalonsäureester bildet sich dagegen in der Hauptsache ein *Methylamid*, $C_6H_8O_2(N.CH_3)_3$, Smp. 124°, das kein Pyrrolidinderivat, sondern wahrscheinlich ein Derivat der Dimethyldiamidovaleriansäure der Formel II ist, das beim Verseifen des Lactons der $\alpha\delta$-Dimethyldiamidovaleriansäure ein *Methylamido-N-methyl-α-piperidon* (III) liefert.

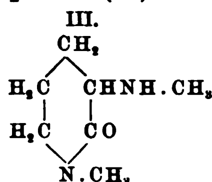
I.



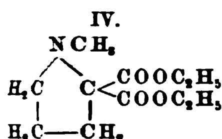
II.



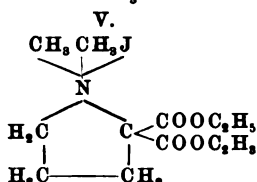
III.



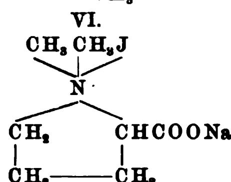
IV.



V.

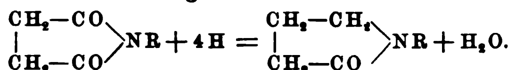


VI.



Daneben bildet sich aber in geringer Menge auch der *N-Methylpyrrolidin-$\alpha_1\alpha_1$-dicarbonsäureester* (IV), Sdp.$_{16}$ 133 bis 135°. Direkt aus dem Reaktionsprod. ließ sich auch der *Methylpyrrolidimonocarbonsäureester*, Sdp.$_{13}$ 77 bis 78°, erhalten, aus dem durch Verseifung die *N-Methylpyrrolidincarbonsäure* erhalten wurde, die in allen Eigenschaften mit der *Hygrinsäure* übereinstimmte. — Es zeigte sich ferner, daß das *Hygrinsäureesterjodmethylat* (V), analog den Esterjodmethylaten der Piperidinmonocarbonsäuren, selbst beim starken Kochen mit NaOH nicht aufgespalten, sondern verseift wird, so daß das Na-Salz des entsprechenden Carbonsäurejodmethylats (VI) entsteht. *Lw.*

Julius Tafel und **Max Stern**. Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen [1]). — **Tafel** und **Thomas B. Baillie** [2]) zeigten, daß sich Succinanil in H_2SO_4-Lsg. elektrolytisch leicht zu Phenylpyrrolidon reduzieren lasse. Vff. dehnen jetzt dieses Verfahren aus und finden, daß, wenn man mit Pb-Elektroden nach der in der Abhandlung von **Tafel** [3]) beschriebenen Vorschrift arbeitet, die Rk. einen allgemeinen Charakter trägt und nach der Gleichung stattfindet:

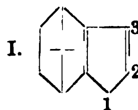


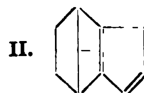
Es bilden sich bei dieser Rk. nur in sehr untergeordneter Menge Pyrroline, und es gelang nicht bis jetzt, die Pyrrolidone glatt zu den Pyrrolinen zu reduzieren. Es werden folgende Versuche beschrieben: Aus

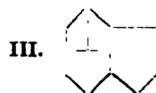
[1]) Ber. 33, 2224—2236. — [2]) Ber. 32, 74; JB. f. 1899, S. 1567. — [3]) Ber. 33, 2209; dieser JB., S. 532.

Succinimid wurde in 60%iger Ausbeute der Theorie *Pyrrolidon*, $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>\!NH$, Smp. 24,65°, Sdp.$_{742}$ 250,5° (Gabriel[1]) gibt Smp. 25 bis 28°, Sdp. 245° an), $D.^{20}_{4} = 1{,}12$, $D.^{25}_{4} = 1{,}116$, $D.^{30}_{4} = 1{,}11$, $D.^{40}_{4} = 1{,}097$ erhalten. Es zieht H_2O an und gibt die *Verb.* $C_4H_7NO \cdot H_2O$, Smp. 29,3 bis 30,6°, Erstarrungsp. 29,7 bis 29,9° (Gabriel 35°). Neben dem Pyrrolidon bilden sich noch reichliche Mengen höher und nicht unzers. sd. Substanzen, die nicht untersucht wurden. Das Pyrrolidon gibt eine sehr charakteristische Phosphorwolframsäureverb. Mit gelbem HgO gibt es das *Quecksilberpyrrolidon*, $(C_4H_6NO)_2Hg \cdot H_2O$, bräunt sich im Kapillarrohr bei 180° und schm. unter Zers. gegen 218°. Durch Einw. von *Br* entsteht das *Brompyrrolidon*, C_4H_6NOBr, Smp. 95°, mit Essigsäureanhydrid liefert das Pyrrolidon das *Acetylpyrrolidon*, $C_6H_9NO_2$, Sdp. 229 bis 233°, der größte Teil geht bei 757 mm Druck bei 231° über. Säuren oder Alkalien führen das Pyrrolidon in γ-Aminobuttersäure über, Smp. 186° (Gabriel 184°) im rohen Zustande, im reinen 202°. Sie gibt mit Wismutkaliumjodid einen ziegelroten Niederschlag. Es wurden von ihr dargestellt: das *HCl-Salz*, *Ag-Salz* und der *HCl-γ-Aminobuttersäureester*, $C_6H_{14}NO_2Cl$, Smp. 65 bis 72°. — Das *Isopropylsuccinimid*, $C_7H_{11}NO_2$, Sdp.$_{748}$ 225°, Smp. 60°, läßt sich am besten durch Erhitzen von bernsteinsaurem Isopropylamin im Einschlußrohr auf 200° erhalten. Bei der elektrolytischen Reduktion gibt es das *Isopropylpyrrolidon*, $C_7H_{13}NO$, Sdp.$_{736}$ 221 bis 222°. Es gibt eine Verb. mit Phosphormolybdän- und eine charakteristischere mit Phosphorwolframsäure. Es gelang nicht, es durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ in die entsprechende Aminosäure aufzuspalten. Durch Reduktion des Acetylpyrrolidons wurde das *Äthylpyrrolidon*, $C_6H_{11}NO$, Sdp.$_{751}$ 218°, erhalten. Das p-Tolylsuccinimid ist erst in 95%iger H_2SO_4 l., daher bildet sich bei der Reduktion auch viel *S* aus der H_2SO_4 selbst, neben dem *p-Tolylpyrrolidon*, $C_{11}H_{13}NO$, Smp. 88,5°. Als erste Kristallisation erhält man ein Gemenge von Tolylpyrrolidon und unverändertem Tolylsuccinimid, Smp. 109 bis 112°. *Lw.*

P. Duden. Über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe. 2. Abhandlung: Über Pyrrolverbindungen der Camphergruppe von P. Duden und W. Treff[2]). — Vff. haben den Amidocampher mit β-Ketonverbb. kondensiert und so Anhydroverbb. der allgemeinen Formel $C_{10}H_{15}ON : C(R)CH_2COR$ erhalten. Diese verwandeln sich beim Behandeln mit C_2H_5ONa in isomere, bicyklische aldolartige Verbb., die unter W.-Abspaltung leicht in echte Pyrrolverbb. übergeführt werden können. Das diesen Körpern zugrunde liegende Ringsystem wird als *Camphenpyrrol* bezeichnet:

I. 

II. 

III. 

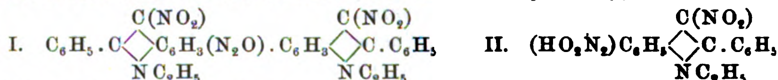
---

[1]) Ber. 22, 3338; JB. f. 1889, S. 2601. — [2]) Ann. Chem. 313, 25—58.

Es wurden die Camphenpyrrolabkömmlinge aus *Acetessigester*, *Acetylaceton*, *Benzoylaceton* in befriedigenden Ausbeuten erhalten; die Kondensationsprodd. sind gut kristallisierende, hochschmelzende Substanzen von kaum basischem Charakter, der spezifische Pyrrolcharakter tritt zurück; sie sind nitrosierbar und acetylierbar; sie enthalten eine Imidogruppe. Durch Mineralsäuren werden sie in niedriger schmelzende, isomere Verbb. verwandelt, die keine eigentlichen Pyrrolabkömmlinge mehr sind; diese letzteren Verbb. enthalten wahrscheinlich ein tertiäres N-Atom, da sie nicht acetylierbar sind. Diese Verbb. werden als β-Verbb. bezeichnet gegenüber den wahren Pyrrolabkömmlingen, die α-Verbb. genannt werden. Die β-Verbb. sind im Gegensatz zu den α-Verbb. nicht oder nur schwer reduzierbar. Den β-Verbb. kommt wahrscheinlich die Formulierung II zu. Durch Reduktion der Camphenpyrrole entstehen Camphenpyrroline (III), dickliche, wasserhelle, stark basische Öle, die durch NaHg in schwach saurer Lsg. in schön kristallisierende Basen, Camphenpyrrolidine, verwandelt werden. Red. man in dieser Weise 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolidin, so wird gleichzeitig die CO-Gruppe in die CH(OH)-Gruppe verwandelt, und man erhält 2 isomere (raumisomere?) Verbb. Experimenteller Teil. *Anhydroacetylacetonamidocampher* aus Amidocampher und Acetylaceton, $C_{15}H_{23}O_2N$, Smp. 88°. Hieraus durch Natriumäthylat: *2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol.* a) *Aldolartiges Zwischenprodukt*, $C_{15}H_{23}O_2N$, Smp. etwa 150°. b) Wasserfreie Verb. (α-Verb.) $C_{15}H_{21}ON$, Smp. 231°, Sdp. etwa 325°. *n-Acetylverb. des Methylacetylcamphenpyrrols*, $C_{17}H_{23}O_2N$, Smp. 88°. *Methylcinnamylcamphenpyrrol*, aus obiger Pyrrolverb. durch Benzaldehyd, $C_{22}H_{25}ON$, Smp. 180°. *2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol (β-Verb.)*, $C_{15}H_{21}ON$, Smp. 135°. *2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin*, $C_{15}H_{23}ON$, Sdp.$_{120}$ 226 bis 228°. *Pikrat*, $C_{21}H_{26}O_8N_4$, Smp. 133 bis 134°. *2-Methylcamphenpyrrolin*, $C_{13}H_{21}N$ (?), Sdp.$_{120}$ 210 bis 221°. *Pikrat*, Smp. 213°. Das 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin geht durch Oxydation in das zugehörige Pyrrol über. *2-Methyl-3-oxäthylcamphanpyrrolidin Base A*, $C_{15}H_{27}ON$, Smp. 130 bis 131°. *Pikrat*, Smp. 220 bis 221°, *Platinat*, Smp. 183 bis 185°. *Base B*, $C_{15}H_{27}ON$, Smp. 222°; *Pikrat*, Smp. 187°, *Platinat*, Smp. 129 bis 130°. *Anhydroacetessigesteramidocampher*, $C_{16}H_{25}O_3N$, Smp. 58°. *2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureester (α-Verb.)*, $C_{16}H_{23}O_2N$, Smp. 198°, Sdp. 330°. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{25}O_3N$, Smp. 63 bis 64°. *Nitrosamin*, $C_{16}H_{22}O_3N_2$, Smp. 126 bis 127°. *β-Verb.*, $C_{16}H_{23}O_2N$, Smp. 124 bis 125°. *Base*, $C_{13}H_{21}ON$, Smp. 136° (*Pikrat*, Smp. 141 bis 142°). *β-Methylcamphenpyrrolcarbonsäure*, $C_{14}H_{19}O_2N$, Smp. 210° unter Zers. *2-Methylcamphenpyrrol*, $C_{13}H_{19}N$, Sdp.$_{210}$ 220 bis 224°. *(α-Verb.) 2-Methylcamphenpyrrolin-3-carbonsäureester*, $C_{16}H_{25}O_2N$, Sdp.$_{207}$ 245 bis 246°; Sdp.$_{760}$ 293 bis 295°. *2-Methylcamphanpyrrolidincarbonsäureester*, Smp. 121°. *Anhydrobenzoylacetonamidocampher* aus Amidocampher und Benzoylaceton, $C_{20}H_{25}O_2N$, Smp. 111°. *2-Methyl-3-benzoylcamphenpyrrol*: 1. Zwischenprod., $C_{20}H_{25}O_2N$, Smp. unter W.-Verlust. 2. Wasserfreie Verb., $C_{20}H_{23}ON$, Smp. 256°. (α-Verb.) *Acetylverb.*, $C_{22}H_{25}O_2N$, Smp. 104 bis 105°. *Phenylhydrazon*, $C_{26}H_{29}N_3$, Smp. 132°. *Schm.*

Indolgruppe.

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Über die *β*-Nitroindole[1]). — Vff. nehmen auf Grund ihrer Versuche für *Nitrosoindole*, die große Analogie mit Nitrosophenolen besitzen, die *β*-Stellung für die (NOH)-Gruppe an, $C_6H_4\langle^{C(NOH)}_{N}\rangle CR$, da *β-Nitrosophenylindol* in alkalischer Fl. mit $KMnO_4$ *Benzoylanthranilsäure* gibt, die durch ihr *Anhydrid*, $C_6H_4\langle^{CO}_{N.COC_6H_5}$, identifiziert wurde. Die Nitrosoindole lassen sich analog wie die Nitrosophenole leicht zu Nitroverbb. oxydieren. Ist das Radikal in den Nitrosoindolen ein aliphatisches, so führt man die Oxydation am besten in alkalischer Fl. aus, bei aromatischen Radikalen kann man sowohl in alkalischer als auch in saurer Lsg. oxydieren. Es lassen sich so Nitroindole bereiten. Direkte Einw. von HNO_3 auf Indole führt zu Polynitroverbb. Einw. von Alkyljodiden auf Nitroindole in Ggw. von C_2H_5ONa gibt Monoäther. Der *Äthyläther des Mononitrophenylindols* widersteht der Einw. von Alkali, während der *Äthyläther der Dinitroverbb.* beim Kochen mit alkoh. KOH eine Azooxyverb. (I) liefert.

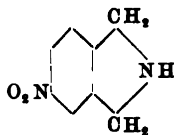


Mit Hydroxylamin gibt der Äthyläther der Dinitroverb. eine Nitrosophenylhydroxylaminverb. (II), während der Äthyläther der Mononitroverb. nicht reagiert. *β-Nitromethylindol*, $C_9H_8O_2N_2$, entsteht, wenn man zur Natriumsalzlsg. des *β*-Nitrosomethylindols nach und nach eine kalt gesättigte $KMnO_4$-Lsg. gibt, den Überschuß von $KMnO_4$ mit Kaliumsulfit entfernt und in das Filtrat CO_2 einleitet. Das ausgeschiedene Nitroprod. enthält noch etwas Nitrosoverb., wird von diesem durch Behandeln mit verd. H_2SO_4 befreit und aus verd. A. in glänzenden, gelblichen Schuppen erhalten, die metallischen Reflex zeigen und bei 237° schm. *Nitrophenylindol*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, entsteht am besten, wenn man CrO_3 auf die Lsg. des Nitrosophenylindols in Eisessig einwirken läßt. Bildet sich auch bei Einw. von HNO_3 (1,4) auf die Eisessiglsg. der Nitrosoverb. neben etwas Dinitroverb. Auch durch $KMnO_4$ läßt sich die als Na-Salz angewandte Nitrosoverb. zur Nitroverb. oxydieren. Das Nitrophenylindol erhält man aus Eisessig in gelben, glänzenden Kristallen, die bei 239 bis 241° unter Zers. schm. Die oben erwähnte *Benzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}NO_3$, bildet aus Bzl. bei 179 bis 181° schm. Kristalle und gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das *Anhydrid der Benzoylanthranilsäure*, $C_{14}H_9NO_2$, kleine, weiße Kristalle (aus P.Ä.), Smp. 122 bis 123°. *Äthyläther des Mononitrophenylindols*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, gelbe Nadeln (aus A.), Smp. 175°. *Dinitrophenylindol*, $C_{14}H_9N_3O_4$, wird als Nebenprod. bei der Einw. von HNO_3 auf die Eisessiglsg. des Nitrosophenylindols bei der Darst. von Mononitrophenylindol erhalten. Entsteht auch, wenn man auf die essigsaure Lsg. des Phenylindols die berechnete Menge NO_3Na und einen starken Überschuß von HNO_3 (1,4) einwirken läßt. Gelbe

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 268—283.

Schuppen (aus viel A.), die bei 280° noch nicht schm. *Äthyläther des Dinitrophenylindols*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$, goldgelbe, bei 221° schm. Nadeln. Aus diesem Äther entsteht durch Einw. von $NH_2OH.HCl$ und C_2H_5ONa ein sehr wenig beständiges Nitrosohydroxylamin (Oxim der Dinitroverb.). Da der Äther der Mononitroverb. nicht mit Hydroxylamin reagiert, so nehmen Vff. an, daß die in o-Stellung zu NO_2 befindlichen Radikale dies bedingen. Auch *Dinitromesitylen* reagiert nicht mit NH_2OH. Das oben genannte *Azooxyderivat*, $C_{32}H_{26}O_5N_6$, welches bei Einw. von alkoh. KOH auf den Äther des Dinitrophenylindols entsteht, bildet ein braunes, kristallinisches, bei 285° nicht schm. Pulver. *Tr.*

Kurt Fränkel. Zur Kenntnis des Dihydroisoindols (o-Xylyleniminsᵗ[1]). — Um das noch wenig bekannte *Dihydroisoindol* zu charakterisieren, stellte Vf. einige Derivate desselben dar. Das zur Darst. dieser Base notwendige Phtalazon, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:N\\ \quad\quad\;\, | \\ C:NH\end{array}\right.$, gewann der Vf. nach Rothenburg[2]) aus der Phtalazoncarbonsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(COOH):N\\ \quad\quad\quad\quad\;\, | \\ CO\text{———}NH\end{array}\right.$, deren Bereitung er etwas modifizierte. Er beschreibt von ihr ein *NH_4-Salz*, $C_9H_5N_2O_3.NH_4 + H_2O$, Smp. 237°, das *Phtalazoncarbonsäurechlorid*, $C_9H_5O_2N_2Cl$, Smp. 186°, den *Phtalazoncarbonsäureäthylester*, $C_9H_5O_3N_2.C_2H_5$, Smp. 169°, und den entsprechenden *Methylester*, Smp. 211°. Erhitzt man die Phtalazonsäure vorsichtig zum Schmelzen, so liefert sie Phtalazon, aus dem sich, über das Chlorphtalazin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}N\\ \quad\quad\;\, | \\ CCl{=}N\end{array}\right.$, das *Dihydroisoindol*, $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}NH$, erhalten läßt. — Beim Nitrieren der Base entsteht das *Nitrodihydroisoindol* (I), Öl, von welchem folgende Salze erhalten wurden: *HCl-Salz*, $C_8H_7(NO_2)NH.HCl$, Smp. unscharf über 250°; *Sulfat*, $C_8H_7(NO_2)NH.H_2SO_4$, Smp. 240 bis 260°; *Nitrat*, $C_8H_7(NO_2)NH.HNO_3$, Smp. 158° unter Zers. Die Stellung der Nitrogruppe wurde durch Oxydation zum *4-Nitrophtalimid*, $NO_2.C_6H_3(CO)_2NH$, Smp. 193 bis 195°, bewiesen.

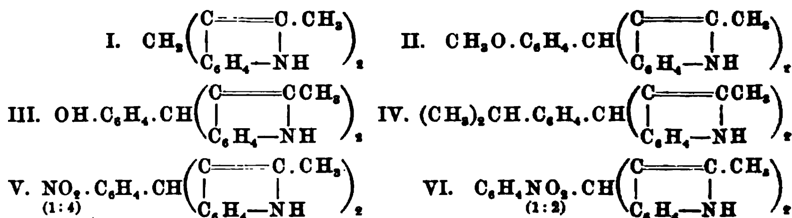


Nitrosamin des 4-Nitrodihydroisoindols, $NO_2.C_8H_7N.NO$, Smp. 168 bis 169°; *4-Amidodihydroisoindol*, $NH_2.C_8H_7:NH$, dessen *Pikrat*, $C_8H_{10}N_2.C_6H_3N_3O_7$, sich bei 185° bräunt, bei 200° sintert und bei 203 bis 204° schm. *Substitutionen aus Benzoyldihydroisoindol*, $C_8H_8N.COC_6H_5$, Smp. 100°; *o-Xylylenhydrazin*, $C_6H_4(CH_2)_2:N.NH_2$, Öl, von welchem folgende Derivate erhalten wurden: *Hydrochlorat*, $C_8H_8N_2H_2.HCl$, Smp. 190 bis 194°; *Pikrat*, $C_8H_8N_2H_2.C_6H_3N_3O_7 + {}^1/_2H_2O$, Smp. 96 bis 97°; *Benzal-o-xylylenhydrazin*, $C_8H_8N_2:CH.C_6H_5$, Smp. 127 bis 129°; *o-Oxybenzal-o-xylylenhydrazin*, $C_8H_8N_2:CH.C_6H_4.OH$, Smp. 165 bis 166°. *Dihydroisoindylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.N.C_8H_8$, Smp. 226 bis 227°. *Dihydroisoindylallylthioharnstoff*, $C_3H_5.NH.CS.N.C_8H_8$, Smp. 138 bis 139°. *Propylendihydroisoindylpseudothioharnstoff*, $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}N.C\left\langle\begin{array}{l}S{-}CH{-}CH_3\\ N{-}CH_2\end{array}\right.$, Smp. 78 bis 80°. — Aus Dihydroisoindol und Methyl-

[1]) Ber. 33, 2808—2818. — [2]) J. pr. Chem. 51, 410; JB. f. 1895, S. 2264.

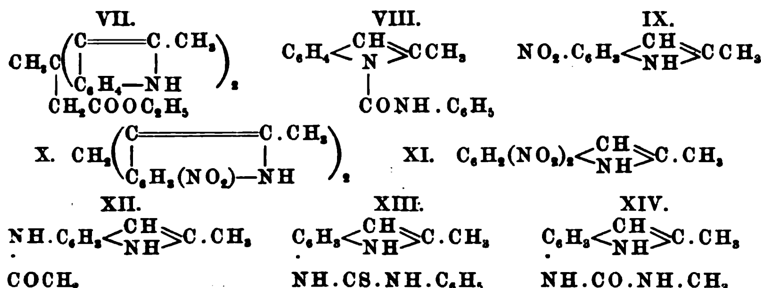
jodid entsteht das *Dimethyldihydroisoindyliumjodid*, $C_6H_4(CH_2)_2N(CH_3)_2J$, Smp. 244 bis 245° unter Dunkelfärbung. Durch Umsetzung mit AgCl entsteht aus diesem Jodid das *Dimethyldihydroisoindyliumchlorid*, aus dem folgende Salze erhalten wurden: *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$, Smp. 225°; *Pikrat*, $C_{10}H_{14}N.C_6H_2N_3O_7$, Smp. 145°; *Goldsalz*, $C_{10}H_{14}NCl.AuCl_3$, Smp. 178°. Durch Schütteln der wäss. Lsg. des Jodids mit Ag_2O bildet sich die dem Dimethyldihydroisoindyliumjodid entsprechende Ammoniumbase, welche beim Destillieren das *N-Methyldihydroisoindol*, $C_6H_4(CH_2)_2NCH_3$, das im Destillat zwischen 205 bis 215° enthalten ist, liefert. Letztere Base gibt ein *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 200 bis 201°. *N-γ-Methoxypropyldihydroisoindol*, $C_8H_8N.(CH_2)_3OCH_3$, Smp. 269 bis 273°, dessen *Goldsalz*, $C_{12}H_{17}NO.HAuCl_4$, analysiert wurde. *N-γ-Phenoxypropyldihydroisoindol*, $C_8H_8N.(CH_2)_3.OC_6H_5$, Smp. 57 bis 58°. Mit HBr erhitzt, gibt diese Verb. das *Bromhydrat*, $C_8H_8N.C_3H_6Br.HBr$, Smp. 155 bis 156°. KOH scheidet aus diesem HBr-Salz die Brombase, $C_8H_8:N(CH_2)_3Br$, als gelbes Öl ab. Der Versuch, bei dieser Base eine Umlagerung, ähnlich der von Gabriel und Stelzner[1]) beim N-γ-Brompropylpiperidin beobachteten, herbeizuführen, verlief resultatlos. Das *Pikrat der Brombase*, $C_8H_8:N(CH_2)_3Br.C_6H_3N_3O_7$, sintert bei 125°, Smp. 129 bis 131°. *o-Nitrobenzyldihydroisoindol*, $C_8H_8:N.CH_2.C_6H_4.NO_2$, Smp. 80 bis 81°. Durch Reduktion geht sie in *o-Amidobenzyldihydroisoindol*, $C_8H_8:N.CH_2.C_6H_4.NH_2$, sintert bei 98°, Smp. 99 bis 100°, über. *p-Nitrobenzyldihydroisoindol*, $C_8H_8:N.CH_2.C_6H_4.NO_2$, Smp. 78 bis 80°. *Lw.*

R. von Walther und J. Clemen. Beiträge zur Kenntnis des α-Methylketols[2]). — Nach einer historischen Übersicht der älteren Arbeiten auf diesem Gebiete mit dem Hinweis darauf, daß es sehr merkwürdig sei, daß im Indolkern gerade die CH-Gruppe so reaktionsfähig ist, während die NH-Gruppe und das CH_3 im Methylketol sich indifferent verhalten, beschreibt Vf. folgende Versuche: In alkoh. Lsg. ohne Kondensationsmittel wurde aus Formaldehyd und α-Methylketol das *Methylen-di-α-methylketol* (I), Smp. 230 bis 231°, erhalten, ebenso aus Anisaldehyd und Methylketol das *p-Methoxybenzyliden-di-α-methylketol* (II), Smp. 206°; aus Salicylaldehyd und Methylketol das *o-Oxybenzyliden-di-α-methylketol* (III), Smp. 224°; aus Isopropylbenzaldehyd und Methylketol das *Isopropyliden-di-α-methylketol* (es müßte heißen *Isopropylbenzyliden-di-α-methylketol*. Der Ref.) (IV), Smp. 220°; aus p-Nitrobenzaldehyd und Methylketol das *p-Nitrobenzyliden-di-α-methylketol* (V), Smp. 236°; aus o-Nitrobenzaldehyd und Methylketol das *o-Nitrobenzyliden-di-α-methylketol* (VI), Smp. 229°.



[1]) Ber. 29, 2390; JB. f. 1896, S. 1836. — [2]) J. pr. Chem. [2] 61, 249—289.

Mit Chloralhydrat konnte, trotz mannigfaltiger Variierung der Versuche, ein Kondensationsprod. nicht erhalten werden. Durch Kochen mit Acetessigester gibt das Methylketol das *Acetessigester-di-α-methylketol* (VII), Smp. 158°. Mit Phenylisocyanat liefert das Methylketol das *Anilidokohlensäurederivat des α-Methylketols* (VIII), Smp. 170°, wobei sich als Nebenprod. eine Verb. vom Smp. 235° abscheidet.

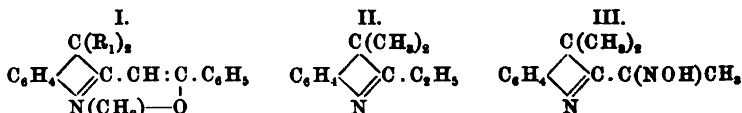


Oxydationsversuche des Methylketols mit HNO_3 und Kaliumferricyanid führten nicht zum erwünschten Resultat. — Nach einer Zusammenstellung der Literatur über die Nitrierungsversuche in der Indolreihe beschreiben die Vff. ihre sehr mannigfaltigen Versuche, das Methylketol zu nitrieren. Nur unter Innehaltung ganz bestimmter Bedingungen gelang es ihnen, das *Mononitro-α-methylketol* (IX), Smp. 170°, zu erhalten, welches mit Formaldehyd und Benzaldehyd kondensiert wurde, wobei *Methylen-di-mononitro-α-methylketol* (X), Smp. 131°, und *Benzyliden-di-mononitro-α-methylketol*, $C_{25}H_{20}N_4O_4$, Smp. 290°, gebildet wurden. Durch Erwärmen von Methylketol mit einem großen Überschuß von HNO_3, D. = 1,38, bis zur beginnenden Rk. wurde das *Dinitro-α-methylketol* (XI), Smp. 268°, erhalten. Als Nebenprod. bildete sich ein amorpher Körper, Smp. 277 bis 278°. Es wurden von den Vffn. sehr mannigfache Versuche angestellt, um das Nitromethylketol zu reduzieren und so ein Azooxy-, Azo- usw.-Derivat zu erhalten. Alle diese Versuche führten aber nicht zum Ziel, nur durch *Sn* und HCl wurde aus dem Nitromethylketol in keiner guten Ausbeute das *Amidomethylketol*, $C_9H_{10}N_2$, Smp. 137°, dargestellt. Zur Charakterisierung dieser Amidoverb. wurden aus ihr das *Acetylamido-α-methylketol* (XII), Smp. 188°, durch Einw. von Phenylsenföl der *α-Methylketylphenylthioharnstoff* (XIII), Smp. 162°, und von Phenylisocyanat der *α-Methylketylphenylharnstoff* (XIV), Smp. 174°, dargestellt. *Lw.*

G. Plancher. Neue Untersuchung über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole[1]). — Einw. von CH_3J auf *α-Äthyl-β-methylindol* führt zu derselben Base, welche bei der Methylierung von α-Methyl-β-äthylindol und bei der Äthylierung von αβ-N-Trimethylindol entsteht. Bei der Oxydation erhält man dann das β-Äthyl-β-N-dimethylindolinon, es muß also bei der Darst., von α-Äthyl-β-methylindol ausgehend, die C_2H_5-Gruppe von der α- in die β-Stellung gewandert sein. Eine analoge Erscheinung beobachtet man bei der Einw. von CH_3J auf α-Phenylindol.

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 548—557; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 115—122.

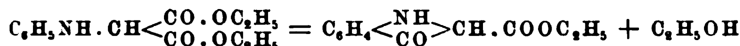
Vf. hat nun das *β-Äthyl-β-N-dimethyl-α-methylenindolin* in reinem Zustande dargestellt, indem er das Phenylhydrazon von Methyläthylaceton kondensierte und das Kondensationsprod. methylierte. Das *Phenylhydrazon vom Methyläthylaceton* (3-Methylpentan-2-on) sd. bei 183 bis 185° bei 30 mm, $Sdp._{75}$ 198 bis 200°. Bei der Kondensation mit $ZnCl_2$ in A. erhält man die *Chlorzinkverb.* $(C_{12}H_{15}N)_2ZnCl_2$, Nadeln (aus A.), Smp. 200 bis 202°. Das mit Alkali frei gemachte *β-Äthyl-β α-dimethylindolenin*, $C_{12}H_{15}N$, sd. bei 242 bis 244°. *Pikrat*, Smp. 152 bis 153°, N_2O_3 gibt ein bei 158 bis 159° schm. *Oxim.* Beim Digerieren mit CH_3J erhält man das *β-Äthyl-β-N-dimethylmethylenindolinjodhydrat*, $C_{13}H_{17}N.HJ$, Nädelchen, die bei 244° unter Zers. schm. Die freie Base wurde in das bei 119 bis 120° schm. *Benzoylderivat* übergeführt. Das *Pikrat* schm. bei 123 bis 124°. Bei der Hydrolyse der Benzoylverb. resultierte außer einem unreinen basischen Prod. Benzoësäure und Acetophenon. Dieses Verhalten erklärt die vom Vf. früher für die Benzoylverb. angenommene Konstitutionsformel. Um das Verhalten dieser Verb. gegen $KMnO_4$ zu erklären, nimmt Vf. eine tautomere Formel (I) an. Das aus der Indolbase bereitete *Acetylderivat* schm. bei 85 bis 86°. Die Hydrolyse dieser Verb. mit verd. HCl gab kein gutes Resultat. Das *Methylphenylhydrazon* des *Äthylmethylacetons* sd. bei 154 bis 157° bei 33 mm. Mit alkoh. $ZnCl_2$ kondensiert, entsteht *β-Äthyl-β-N-dimethylmethylenindolin*, dessen *Jodhydrat* bei 244° und dessen *Pikrat* bei 123 bis 124° schm. Das *Äthylisopropylketon* bildet ein *Phenylhydrazon* ($Sdp._{30}$ 172 bis 174°). Wird dieses Hydrazon mit alkoh. $ZnCl_2$ kondensiert, so entstehen *α-Äthyl-ββ-dimethylindolenin* und *α-Isopropyl-β-methylindol* ($Sdp._{30}$ 175 bis 177°, $Sdp._{765}$ 288 bis 290°, *Pikrat*, Smp. 165 bis 166°).



Das genannte *Indolenin*, $C_{12}H_{15}N$ (II), kristallisiert aus Ligroin in Prismen oder Schuppen, Smp. 52 bis 53°, $Sdp._{25}$ 129 bis 130°, *Pikrat*, Smp. 137 bis 138°, *Jodhydrat*, Smp. 186°. Die Base gibt mit NOOH ein *Oxim* (III), Smp. 175°. (Dies ist der erste Fall der Umwandlung der C_2H_5-Gruppe in eine Ketoximgruppe bei einem aromatischen Derivate.) Mit CH_3J gibt das *α-Äthyl-ββ-dimethylindolenin* ein bei 185 bis 186° schm. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{17}N.HJ$ *(Jodhydrat des ββ-N-Trimethyläthylidenindolins).* Die freie Base besitzt den Charakter eines Äthylidenindolins und gibt ein bei 107 bis 108° schm. *Pikrat*, $C_{13}H_{17}N(C_6H_3N_3O_7)$. Obiges Jodhydrat bildet sich auch, wenn man das *Methylphenylhydrazon des Äthylisopropylketons* in alkoh. Lsg. mit HJ kondensiert. Läßt man das bei 186° schm. Jodhydrat des ββ-N-Trimethyl-α-äthylidenindolins rasch erkalten, so schm. es dann bei 220°. Kristallisiert man die Schmelze aus absolutem A., so erhält man bei 244° unter Zers. schm. Nadeln des *β-Äthyl-β-N-dimethyl-α-methylenindolinjodhydrats*, $C_{13}H_{17}N.HJ$. In derselben Weise erklärt sich auch die Umwandlung des *β-Äthyl-β-N-dimethyl-α-methylenindolins* aus *α-Äthyl-β-methylindol*. *α-Isopropyl-β-methylindol* mit CH_3J müßte *ββ-N-Trimethylisopropylidenindolin* geben, gibt aber ein *Isomeres*, dessen *Jodhydrat*, $C_{14}H_{19}N.HJ$, bei 232° schm. Bei

niederer Temperatur geben *αβ*-disubstituierte Indole mit Alkyljodiden Jodhydrate der Indolenine. So gibt *αβ-Dimethylindol* beim sechsstündigen Erhitzen mit C_2H_5J auf 60 bis 85° das *β-Äthyl-βα-dimethylindolenin*, während *β-Äthyl-α-methylindol* mit CH_3J das *β-Äthyl-βα-methylindolenin* liefert. *α-Äthyl-β-methylindol* gibt mit CH_3J das *ββ-Dimethyl-α-äthylindolenin.* *Tr.*

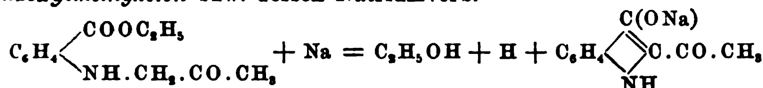
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäureester und seinen Analogen aus den entsprechenden alphylierten Amidomalonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 109416][1]). — Durch Erhitzen der im Verfahren des Patents Nr. 95268[2]) beschriebenen alphylierten Amidomalonsäureester auf 200 bis 260° erhält man unter Abspaltung von A. die entsprechenden *Indoxylsäurester*:



$$C_6H_5NH.CH<{CO.OC_2H_5 \atop CO.OC_2H_5} = C_6H_4<{NH \atop CO}>CH.COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Aus den *Indoxylsäureestern* sollen Indigofarbstoffe hergestellt werden. Die bisher schwierig oder gar nicht darstellbaren Homologen oder Analogen des Indigos sind sowohl in der Benzol- wie in der Naphtalinreihe nach der neuen Methode leicht erhältlich. *Oett.*

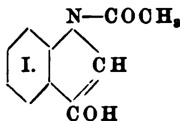
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Indoxylmethylketon. [D. R.-P. Nr. 111890][3]). — Die aus Anthranilsäureestern und Halogenaceton erhaltenen Acetonylanthranilsäureester geben mit Natriumalkoholat oder metallischem Na *Indoxylmethyketon* bzw. dessen Natriumverb.



$$C_6H_4<{COOC_2H_5 \atop NH.CH_2.CO.CH_3} + Na = C_2H_5OH + H + C_6H_4<{C(ONa) \atop NH}>C.CO.CH_3$$

Das Indoxylmethylketon ist wichtig wegen seiner leichten Überführbarkeit in Indigo. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Monacetylindoxyl. [D. R.-P. Nr. 108761][4]). — In dem im Verfahren des Patents Nr. 113240[5]) beschriebenen Diacetylindoxyl wird die am O gebundene Acetylgruppe durch verseifende Mittel leichter abgespalten als die an dem N gebundene. So gelingt es, durch Anwendung sehr gelinde wirkender Verseifungsmittel (z. B. Na_2SO_3, $NaHSO_3$, phosphorsaures Natrium) das *Monacetylindoxyl* (I), Smp. 135°, zu erhalten. Dasselbe eignet sich vorzüglich für Zwecke der Färberei und Druckerei zur Erzeugung von Indigo auf der Faser. *Oett.*

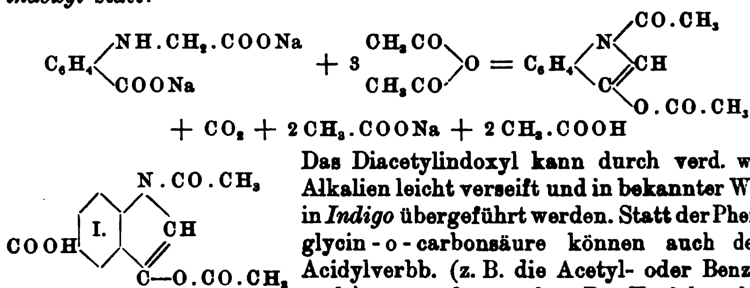


Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diacetylindoxyl und Derivaten. [D. R.-P. Nr. 113240][6]). — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Salze der *Phenylglycin-o-carbonsäure* oder auf ein Gemenge dieser Säure mit Acetaten oder anderen die Salzbildung ermöglichenden Mitteln bei 137°

---

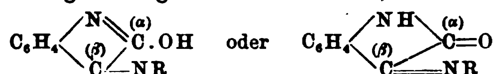
[1]) Patentbl. **21**, 567. — [2]) Daselbst **19**, 26 (1898). — [3]) Daselbst **21**, 927. [4]) Daselbst, S. 1280. — [5]) Daselbst; vgl. nachstehendes Referat. — [6]) Patentbl. **21**, 1280.

findet unter Abspaltung von W. und CO_2 die Bildung von *Diacetylindoxyl* statt:



Das Diacetylindoxyl kann durch verd. wäss. Alkalien leicht verseift und in bekannter Weise in *Indigo* übergeführt werden. Statt der Phenylglycin-o-carbonsäure können auch deren Acidylverbb. (z. B. die Acetyl- oder Benzoylverb.) verwendet werden. Das Verfahren kann auch angewendet werden für solche Substitutionsprodd. der Phenylglycin-o-carbonsäure, welche den Substituenten im Benzolkern enthalten, so z. B. zur Darst. der *Diacetylindoxyl-p-carbonsäure* (I). *Oett.*

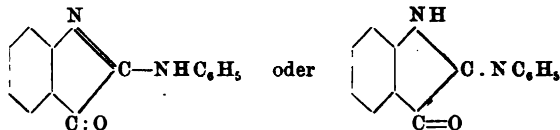
Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Isatin. [D. R.-P. Nr. 113979][1]). — Während bei der Einw. von NH_3 oder primären Aminen auf Isatin stets nur die β-Ketongruppe in Rk. tritt unter Bildung der sogenannten Imesatine,



zeigt sich die α-Gruppe in dem *α-Isatinanilid* ebenso reaktionsfähig wie die β-Gruppe. Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entsteht *Isatin*. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isatinen der Benzol- und Naphtalinreihe. [D. R.-P. Nr. 107719][2]). — Durch Oxydation von Indoxyl, Indoxylsäure, ihrer Alkylderivate, der Homologen, sowie auch der in der α-Stellung des Indol-(Pyrrol)kerns nicht amidierten Analogen dieser Verbb. in saurer, neutraler oder alkalischer Lsg. erhält man direkt *Isatin*, Homologe und Analoge ohne vorherige Darst. oder sichtbare intermediäre Bildung von Indigo. *Oett.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid. [D. R.-P. Nr. 113981][3]). — Das nach dem Verfahren des Patents Nr. 113848[4]) dargestellte Isonitrosoäthenyldiphenylamidin geht beim Eintragen in erwärmte konz. H_2SO_4 in *α-Isatinanilid* über. Nach erfolgtem Farbenumschlag in Gelbrot wird die erkaltete schwefelsaure Lsg. in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalsg. eingegossen.

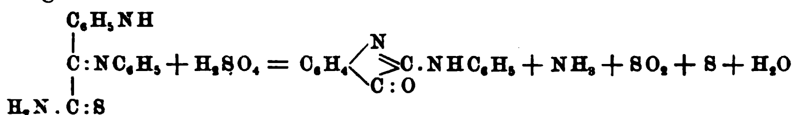


Durch Erhitzen der Lsg. des α-Isatinanilids erhält man *Isatin* und Anilin. Mit Phenylhydrazin liefert das Anilid ein zinnoberrotes Hydrazon. α-Isatinanilid findet Verwendung zur Herstellung von Isatin und Indigo. *Oett.*

---

[1]) Patentbl. **21**, 1381. — [2]) Daselbst, S. 218. — [3]) Daselbst, S. 1381. — [4]) Daselbst, S. 1380.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid. [D. R.-P. Nr. 113980][1]). — Das nach dem Verfahren des Patents Nr. 113978[2]) erhaltene Thioamid geht beim Eintragen in erwärmte konz. H_2SO_4 fast quantitativ in *α-Isatinanilid* über. Unter Abspaltung von NH_3 und H_2S (welcher sofort mit H_2SO_4 in S und SO_2 zerfällt) tritt Ringschluß ein:



Nach erfolgtem Farbenumschlag in Gelbrot wird das entstandene α-Isatinanilid durch Einfließenlassen der erkalteten schwefelsauren Lsg. in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalsg. ausgefällt. *Oett.*

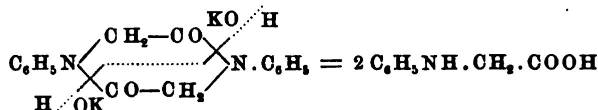
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indigo. [D. R.-P. Nr. 109319][3]). — Man läßt Anthranilsäure, Polyhydroxylverbb. der Fettreihe und Alkalien bei Temperaturen aufeinander einwirken, bei welchen bereits unter Gasentw. eine chemische Rk. eintritt, aber noch keine Indigoleukokörper gebildet werden. Die erhaltenen Zwischenprodd. haben den Charakter von Amidosäuren, sind l. in Alkalien und Säuren und werden aus der alkalischen Lsg. durch vorsichtige Neutralisation und eventuelles Eindampfen gewonnen. Bei Verwendung von Glycerin oder Mannit besteht das Rk.-Prod. wesentlich aus *Phenylglycin-o-carbonsäure.* Ihre Umwandlung durch W. abspaltende Mittel erfolgt durch Alkalien oder durch Erhitzen des trockenen Alkalisalzes mit Essigsäureanhydrid. *Oett.*

D. Vorländer und C. Koettnitz. Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester[4]). — Die Kondensation mit Hilfe von Alkali gelingt bei denjenigen Derivaten der Anthranilsäure, welche ein CH_2 enthalten oder welche in solche CH_2-Derivate übergehen können; konz. H_2SO_4 ist aber nicht imstande, die H_2O-Abspaltung aus dem Methylen zu vermitteln. Dagegen erleichtert, wie jetzt die Vff. fanden, die konz. H_2SO_4 im Gegensatz zu alkalischen Kondensationsmitteln die H_2O-Abspaltung aus einer CH-Gruppe. So verwandelt sich der *Anthranilsäuremalonester*, $C_6H_4\!<\!{NH.CH(COOR)_2 \atop COOH}$, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in *Indigosulfosäure.* Der *Diäthylester* dieser dreibasischen Säure, $C_{14}H_{17}NO_6$, Smp. 127°, wurde aus Anthranilsäure und Monobrommalonsäurediäthylester durch Kochen mit W. dargestellt. Durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 wurde aus ihm die Indigosulfosäure erhalten. Durch Verseifen des Anthranilsäuremalonesters erhielten die Vff. eine Säure, Smp. 185°, welche sich gegen Alkalien und H_2SO_4 wie der Diäthylester verhält. Der *neutrale Ester*, Smp. 122 bis 124°, welcher aus Brommalonester und Anthranilsäureäthylester erhalten wurde, verwandelt sich nicht so leicht in Indigo wie die soeben beschriebenen Verbb. *Lw.*

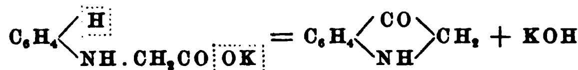
M. Kuhara und M. Chikashigé. Bildung von Indigo aus Diphenyldiketopiperazin[5]). — Vff. stellten das schon von Abenius erhaltene

[1]) Patentbl. 21, 1381. — [2]) Daselbst, S. 1380. — [3]) Daselbst, S. 1190. — [4]) Ber. 33, 2466—2467. — [5]) Amer. Chem. J. 24, 167—170.

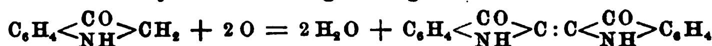
Diphenyldiketopiperazin, $C_6H_5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH_2}{CH_2-CO}>N.C_6H_5$, durch Kochen von Monochloracetanilid mit absolut alkoh. NaOH dar. Sie stellten daraus durch Schmelzen mit trockenem KOH *Indigoblau* dar, wobei folgende Reaktionsphasen angenommen werden. Das Diphenyldiketopiperazin verwandelt sich beim Schmelzen mit KOH zuerst in Phenylglycocoll:



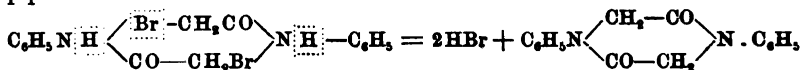
Dieses verliert KOH und gibt Pseudoindoxyl:



welches durch Oxydation in Indigo übergeht:



Vff. glauben daher, daß bei der Flimmschen Indigosynthese aus Monobromacetanilid, $CH_2Br.CONH.C_6H_5$, sich zuerst das Diphenyldiketopiperazin bildet nach der Rk.



welches dann die oben dargelegten Stadien durchläuft. *Lw.*

J. J. Hazewinkel. Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigo rein B. A. S. F. [1]). — Vf. gibt an, daß es ihm gelungen sei, nachzuweisen, daß eine rationellere Gewinnung des Indigos aus den Pflanzen der Indigofera-Arten wohl möglich sei. Bei seinem Verfahren, das er aber nicht beschreibt, sollen mindestens 50 bis 80 Proz. mehr reines *Indigotin* erhalten werden können als nach dem alten Verfahren. Vf. beschreibt nun genau die Methode, welche er zur Analyse des *Indigos* anwandte, wobei er u. a. fand, daß das Indigo rein B. A. S. F. nicht 98$^1/_2$ Proz. Indigotin, sondern erheblich weniger enthält. In dem Rückstand, welcher beim Auskochen des nach dem Verfahren des Vfs. erhaltenen Indigos erhalten wird, fand er 97$^1/_2$ bis 100 Proz. Indigotin. *Lw.*

P. Kley. Die Kristallform des Indigos [2]). — Vf. hat an Indigokristallen, welche er sowohl durch Sublimation, deren Ausführung er genau schildert, als durch Kristallisation aus einer kochenden Lsg. von *Indigo* in Anilin erhielt, die Flächen und Winkel gemessen und fand, daß die Kristalle dem rhombischen System angehören. Sie sind stark dichroitisch. *Lw.*

F. H. van Leent. Eine Methode zur Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinstfasern [3]). — Es ist nicht leicht, auf den Gespinstfasern den *Indigo* zu erkennen. Die Untersuchung der Farbe des Fleckes, welcher durch Betupfen mit konz. HNO_3 erhalten wird, oder das Ausziehen mit Eisessig, Chlf. usw. sind nicht gut anwendbar, weil dabei entweder die Faser geschädigt wird

---

[1]) Chemikerzeit. **24**, 339—340. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **19**, 12—16. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 92—95.

oder auch andere Farbstoffe mit ausgezogen werden können. Einige Lösungsmittel sind wiederum nicht imstande, allen Indigo zu entfernen. Vf. fand, daß das Phenol sehr geeignet zum Nachweis ist, ob Wolle mit reinem Indigo gefärbt ist oder nicht. Ein Bausch der Wolle wird in einem Reagenzröhrchen mit geschmolzenem reinen Phenol übergossen und das Reagenzröhrchen in ein stark sd. Wasserbad gesetzt. Die blaue Lsg. wird von den Fasern abgegossen und dieselben, wenn nötig, noch einmal mit neuem Phenol gekocht und zwei- und dreimal mit starkem A. ausgewaschen. Das Indigorot wird zwar ebenfalls durch Phenol gelöst, versetzt man aber die Phenollsg. mit viel A., so wird das Indigoblau zum größten Teil ausgefällt, und die Fl. ist dann durch das Indigorot rot gefärbt. Bei höherer als Wasserbadtemperatur greift das Phenol die Wolle an. Anilin und Nitrobenzol entzogen im Wasserbade der Wolle nur wenig Farbstoff und waren daher zu dem vorliegenden Zwecke ungeeignet. Nur Indigo und Indophenol werden vom Phenol bei Wasserbadtemperatur gelöst. Für Baumwolle ist diese Methode nicht gut geeignet, weil Indoin auch gelöst wird. Eine quantitative Methode ließ sich auf dieses Verfahren nicht gründen, weil das Gewicht von einem Gramm Wolle schon einen großen Bausch darstellt und sich die Phenollsg. ohne Verlust von Fasern nicht entfernen läßt. Für eine qualitative Methode hält aber der Vf. sein Verfahren für empfehlenswert. *Lw.*

G. von Georgievics und L. Springer. Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprozesses[1]). — *I. Über die Oxydation von Indigo durch CrO_3 bei Ggw. von Oxalsäure.* Beim Ätzen von Indigoblau auf Baumwollstücken verfährt man in der Praxis so, daß man ein Chromat — entweder $K_2Cr_2O_7$ oder $Na_2Cr_2O_7$ — aufdruckt und hierauf durch eine Lsg. von H_2SO_4 und Oxalsäure zieht. Die Oxydation des Indigoblaus durch CrO_3 allein oder mittels $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 erfolgt sehr langsam. Sie erfährt erst durch die Ggw. von Oxalsäure jene Beschleunigung, welche für die praktische Ausführung im großen erforderlich ist. Vff. untersuchen nun die Rolle der Oxalsäure bei diesem Prozeß, welche bis jetzt unaufgeklärt ist. Mullerus und Margulies[2]) machen die Annahme, daß durch die Einw. von Oxalsäure auf Chromsäure ein wenig beständiges Oxyd, CrO_2, entsteht, welches den Indigo energisch oxydiert. Diese Annahme ist aber nicht stichhaltig. Vff. stellten nun ihre Versuche mit Indigo sowohl in fester Form als auch mit sehr verd. Lsgg. der Indigosulfosäure an. Indigolsgg., welche sich nach Zugabe einer CrO_3-Lsg. erst nach 20 bis 24 Stdn. entfärben, konnten durch Hinzufügen von einigen Zehntelgrammen Oxalsäure in wenigen Minuten oxydiert werden. Ebenso ist die Temperatur von großem Einfluß. Indigolsgg., welche bei Zimmertemperatur durch CrO_3 erst nach mehrstündigem Stehen entfärbt werden, entfärben sich bei Kochtemperatur in 15 bis 20 Min. Aus ihren Versuchen folgt, daß die Oxydationsbeschleunigung, welche die Oxalsäure hervorruft, ihrer Menge proportional ist. *Ihre Wirkung ist daher eine katalytische.* Auch andere organische Substanzen beschleunigen die Oxydation von Indigolsgg. durch CrO_3, z. B. Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure usw., aber viel schwächer als die Oxalsäure. Setzt man der

[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 307—315. — [2]) Dr. Lehnes Färberzeitung 1893, S. 284.

Oxalsäure Weinsäure oder Citronensäure hinzu, so findet anfangs zwar eine Beschleunigung, proportional der hinzugesetzten Menge, statt, dann aber wird der Prozeß verlangsamt, so daß schließlich eine Hemmung der Wirkung der Oxalsäure durch Wein- oder Citronensäure zu konstatieren war. *II. Über die Oxydation von Oxalsäure durch $KMnO_4$.* Bekanntlich werden die ersten Tropfen einer $KMnO_4$-Lsg., die man zu einer mit H_2SO_4 versetzten Oxalsäurelsg. hinzufügt, auffallend langsam zers., während später eine rasche bzw. augenblickliche Oxydation zur CO_2 erfolgt. Vff. erklären dieses dadurch, daß Oxalsäure durch $KMnO_4$ nur langsam oxydiert wird und daß die Beschleunigung durch das durch Zers. des $KMnO_4$ entstehende $MnSO_4$ hervorgerufen wird. In der Tat wirkt eine Oxalsäurelsg., der man eine Spur $MnSO_4$ zugesetzt hat, sofort entfärbend auf $KMnO_4$ ein. Man hat sich also den Prozeß folgendermaßen vorzustellen: Zunächst wird ein Teil des $KMnO_4$ durch Oxalsäure red. Dann wirkt das $KMnO_4$ nicht mehr auf die Oxalsäure, sondern auf das $MnSO_4$, wobei sich MnO_2 bildet, das durch die Oxalsäure immer wieder red. wird. Dabei bildet sich aber ein superoxydartiger Körper. dessen Ggw. durch Abscheidung von J aus KJ und durch Gelbfärbung der Titansäurelsgg. in jedem Stadium des Prozesses nachgewiesen werden kann, dessen Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte. H_2O_2 kann diese Verb. nicht sein. *Lw.*

A. Binz und F. Rung. Über die Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe[1]). — Vff. untersuchten die Frage, inwieweit durch Alkali das Zustandekommen der Küpenfärbung beeinflußt wird, um eventuell dadurch zur Klärung der Ansichten der verschiedenen Forscher über die Küpenfärbung beizutragen. Die Resultate der Arbeit zeigen, daß die Intensität der mit einer Kalkküpe erzielten Färbung abnimmt, wenn in der Küpe der Kalk durch NaOH ersetzt wird. Die Faser zieht, wie ferner aus den Analysen hervorgeht, auch Alkali aus der Küpe aus. Die Vff. fanden nebenbei, daß bei Innehaltung der von ihnen angegebenen Vorschrift sich aus Indigo durch $NaHSO_3$ bisher noch nicht bekanntes kristallisiertes *Indigoweiß* erhalten läßt. Dieselben Kristalle wurden auch erhalten, wenn man eine aus Indigotin, Zn-Staub und NaOH bestehende Küpe in eine sd. Lsg. von Eisessig in A. in einen mit CO_2 gefüllten Kolben hineinpipettiert. Ebenso lassen sie sich durch Kochen von Indigo mit Zn-Staub in wäss. A. unter Zusatz von $CaCl_2$ gewinnen. Neutrales Indigweiß hat zur Wollfaser keine Affinität. *Lw.*

Jacob Großmann in Manchester. Verfahren zur Herstellung einer Indigohydrosulfitküpe. [D. R.-P. Nr. 112774][2]). — Zur Reduktion von *Indigo* oder ähnlichen Farbstoffen wird normales, schwer l. Calciumhydrosulfit oder andere schwer l. oder unl. Hydrosulfite eventuell zusammen mit Alkali oder NH_3-Salzen verwendet. Die schwer l. Hydrosulfite sind ebenso wie auch die betreffenden Körper haltbarer als die ll. Hydrosulfite. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Indigofärbungen auf vegetabilischer Faser. [D. R.-P. Nr. 112942][3]). — Durch Zusatz gewisser Proteïnkörper (Albumin.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 412—418. — [2]) Patentbl. 21, 1278. — [3]) Daselbst.

Kaseïn, Pflanzenkleber, Gelatine, Knochenleim, Hautleim, Fischleim oder Seidenleim) zur *Indigoküpe* werden dunklere Färbungen von viel reinerer und rotstichigerer Nuance erhalten. Man kann auch die zu färbende Faser vorher mit diesen Stoffen imprägnieren. Eventuell kann man auch die Faser vorher mit Gerbstoff oder Tannin imprägnieren und dann auf der Küpe unter Zusatz des Proteïnstoffes ausfärben. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung echter Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo. [D. R.-P. Nr. 106708][1]). — Das nach dem Patent Nr. 101190[2]) behandelte Gewebe wird zur Erhöhung der erhaltenen grauen Indigodruck- und Färbetöne nochmals durch 1 bis 2 Stdn. bei 0,7 bis 1 atm. gedämpft. Bei Seide und Wolle muß ohne Überdruck gedämpft werden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Verwendung des Indigosalzes im Zeugdruck. [D. R.-P. Nr. 108722][3]). — Mit einem der üblichen Verdickungsmittel angerührtes *Indigosalz* (die Bisulfitverb. des o-Nitrophenylmilchsäureketons) wird allmählich mit NaOH stark alkalisch gemacht, worauf man die so erhaltene Druckfarbe mit oder ohne Zusatz eines weiteren Reduktionsmittels auf das Gewebe druckt, dasselbe trocknet, bei Luftausschluß dämpft und auswäscht. Durch das neue Verfahren wird eine bessere Ausnutzung des Indigosalzes und die Möglichkeit der Kombination mit anderen Dampffarben erreicht. Nach einem weiteren Patent derselben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 109800[3]), ist es vorteilhaft, die Kondensation des Dampfes auf den Geweben vor Eintritt in den Dampfapparat zu verhüten. Der Druck wird dann schärfer, reiner und bedeutend tiefer. *Oett.*

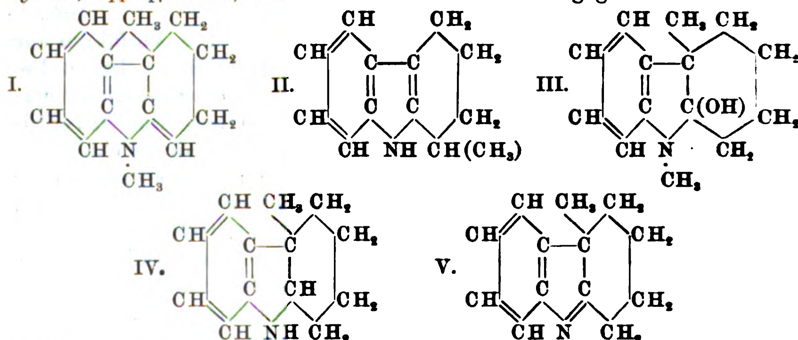
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Indigorotfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 108128][4]). — Die vom Indigo abgeschiedene Lauge einer nach Patent Nr. 54626, Nr. 56273, Nr. 85071[5]) unter Beobachtung der im Patent Nr. 105102[6]) beschriebenen Abänderung wird nach dem Neutralisieren mit ungefähr 3 Proz. frischer Indigoschmelze versetzt, wiederum neutralisiert, mit Soda alkalisch gemacht und so lange gekocht, bis alles sich bildende *Indigorot* ausgefallen ist. *Oett.*

Alfred von Janson auf Schloß Gerdauen, O.-Pr. Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo. [D. R.-P. Nr. 112400][7]). — Durch Behandeln von o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd mit Aceton oder dessen Ersatzmitteln (wie Brenztraubensäure und Acetaldehyd) und Alkalien, Erdalkalien oder deren Carbonaten erhält man Chlorindigo, welche Wolle und Baumwolle viel reiner und voller anfärbt als der natürliche oder synthetische gewöhnliche Indigo. Der *o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd* wird aus dem o-Chlor-o-nitrobenzylbromid des Patents Nr. 107501[8]) erhalten, entweder indem man dasselbe durch Kochen mit W. und Kreide zunächst in o-Chlor-o-nitrobenzylalkohol (Smp. 59°) überführt und diesen dann zu Aldehyd oxydiert oder nach dem Verfahren des Patents Nr. 109608[9]), indem man statt des Nitrobenzylchlorids die äquivalente Menge o-Chlor-o-nitrobenzylbromid verwendet. Der o-Chlor-o-nitrobenzylaldehyd, Smp.

[1]) Patentbl. 21, 54. — [2]) Daselbst 20, 111. — [3]) Daselbst 21, 431. — [4]) Daselbst, S. 277. — [5]) Daselbst 17, 139; vgl. JB. f. 1896, S. 1742. — [6]) Patentbl. 20, 849; vgl. JB. f. 1899, S. 2197. — [7]) Patentbl. 21, 992. — [8]) Daselbst, S. 185; vgl. diesen JB., S. 975. — [9]) Patentbl. 21, 664.

70 bis 71°, ist in W. sehr wl., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, weniger in Ligroin. 1 kg o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, in 6 kg Aceton gelöst, wird in der Kälte unter Umrühren nach und nach mit 1 %iger NaOH versetzt, bis sich Indigobildung zeigt. Nun wird ohne Zusatz von NaOH 10 Stdn. weiter gerührt. Das Kondensationsprod. des Chlornitroaldehyds mit Aceton hat sich in durch etwas Indigo bläulich gefärbten Kristallen (Smp. 134°) ausgeschieden. Durch Filtrieren getrennt, in möglichst wenig reinem Aceton gelöst, läßt man nun unter fortwährendem Rühren langsam eine sehr verd. Lsg. von NaOH in W. zufließen. Die Indigobildung beginnt sofort; der abgeschiedene Indigo wird auf einem Filter gesammelt. In der Hydrosulfitküpe verküpt sich der *Chlorindigo* leichter als gewöhnlicher Indigo. Das *Chlorindigoweiß* scheint auch eine größere Affinität zur Faser zu haben als gewöhnlicher Indigo. *Oett.*

G. Plancher. Über einige Umwandlungen des Tetrahydrocarbazols [1]). — Zanetti und Levi [2]) haben durch Einw. von CH_3J auf *Tetrahydrocarbazol* eine Base von der Zus. $C_{14}H_{17}N$ erhalten, für welche die Konstitutionsformel I gilt. Diese Verb. verliert beim Erhitzen mit P und HJ auf 230° die an N gebundene CH_3-Gruppe und liefert die Base $C_{13}H_{17}N$. Letztere verliert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ zwei H und gibt ein Alkaloid von der Zus. $C_{13}H_{15}N$. Kondensiert man das Phenylhydrazon des α-Methylketohexamethylens, so bildet sich neben der genannten Base ein nicht basisches Prod., das Methyltetrahydrocarbazol (II). Die *Base*, $C_{14}H_{17}N$, wird aus der Rohbase mit Hilfe ihres *Pikrats* (orangegelbe, bei 157 bis 158° schm. Kristalle) gereinigt. Das in A. schwer l. Pikrat, $C_{14}H_{17}N . C_6H_3N_3O_7$, gibt in alkalischer Fl., in einer H-atm. mit Wasserdampf destilliert, ein wasserklares öliges, nach einigen Tagen erstarrendes Prod., das bei 57 bis 58° schm. und an feuchter Luft sich rasch verändert. Diese bei 180 bis 181° bei 31 mm sd. Base scheint 1 Mol. H_2O mehr zu enthalten und der Formel $C_{14}H_{19}NO$ (III) zu entsprechen. In äth. Lsg. gibt die Base mit HJ ein kristallinisches *Jodhydrat*, $C_{14}H_{17}N . HJ$, das bei 211° schm. und sich gegen 225° zers.



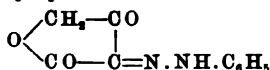
Erhitzt man dieses Jodhydrat mit HJ und P 6 Stdn. auf 150° und dann weitere 6 Stdn. auf 220 bis 230°, so erhält man das bei 196 bis 197° schm. *Jodhydrat*, $C_{13}H_{17}N . HJ$. *Pikrat*, hellgelbe, bei 161° schm. Kristalle

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 558—565; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 218—223. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 294; vgl. JB. f. 1893, S. 1735.

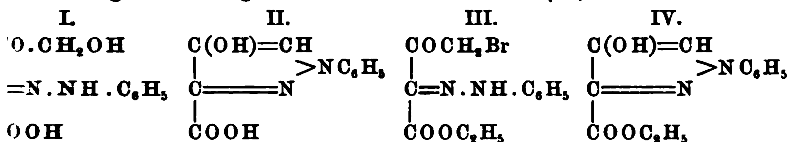
(aus Bzl.). Die aus dem Jodhydrat frei gemachte *Base*, $C_{13}H_{17}N$ (IV), hat einen thymolartigen Geruch und erinnert an das Trimethylindolin von Ferratini. Läßt man bei sehr niederer Temperatur $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. einwirken, so erhält man die *Base* $C_{13}H_{15}N$ (V), die durch ihr bei 170° schm. Pikrat charakterisiert wurde. Man gelangt auch zu derselben Base, wenn man das *Phenylhydrazon des α-Methylketohexamethylens* (Sdp. 204 bis 205°) mit alkoh. $ZnCl_2$ kondensiert. Neben der Base $C_{13}H_{15}N$ entsteht bei dieser Rk. ein nicht basisches, kristallinisches Prod. von Indolcharakter, das noch nicht näher studiert ist. Zum Schluß der Arbeit erörtert Vf. die Umwandlung des Pyrrolkerns in den Pyridinkern, z. B. die Überführung des Pyrrols mit Chlf. in β-Chlorpyridin. *Tr.*

Pyrazolgruppe.

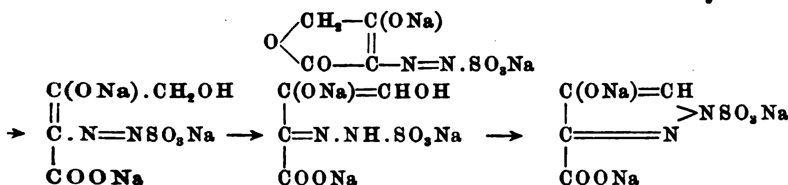
Ludwig Wolff. Über das 4-Hydroxypyrazol und einige Abkömmlinge desselben [1]). — Die Aussicht, die 5- oder 3-Hydroxypyrazole isolieren zu können, ist nicht sehr groß, da diese Körper die Neigung haben, sich in die stabilen Pyrazolone umzulagern. Dagegen sind, wie Vf. in dieser Arbeit zeigt, die 4-Hydroxypyrazole recht beständig. Sie konnten bis jetzt nur in der Enolform erhalten werden. Die 4-Ketopyrazoline erweisen sich nur dann als beständig, wenn die beiden H-Atome in Stellung 5 substituiert sind. Die 4-Hydroxypyrazole sind auf folgenden drei Wegen erhalten worden. I. Das aus Tetronsäure und Diazobenzolchlorid erhaltene α-Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons:



geht beim Erwärmen mit NaOH über die intermediär entstehende γ-Hydroxysäure (I) in das Salz der 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure (II) über. II. Das aus γ-Bromacetessigester und Diazobenzollsg. entstehende Phenylhydrazon (III) verliert bei der Einw. von Alkali oder Na-Acetat HBr und gibt die obige Säure. bzw. ihren Ester (IV).

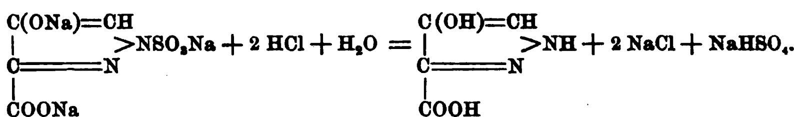


III. Das Na-Salz der Diazotetronsulfonsäure wird beim Erwärmen mit NaOH zers., und HCl scheidet dann aus der Lsg. die 4-Hydroxypyrazolcarbonsäure ab. Es bildet sich zunächst eine Sulfonsäure des Pyrazols:



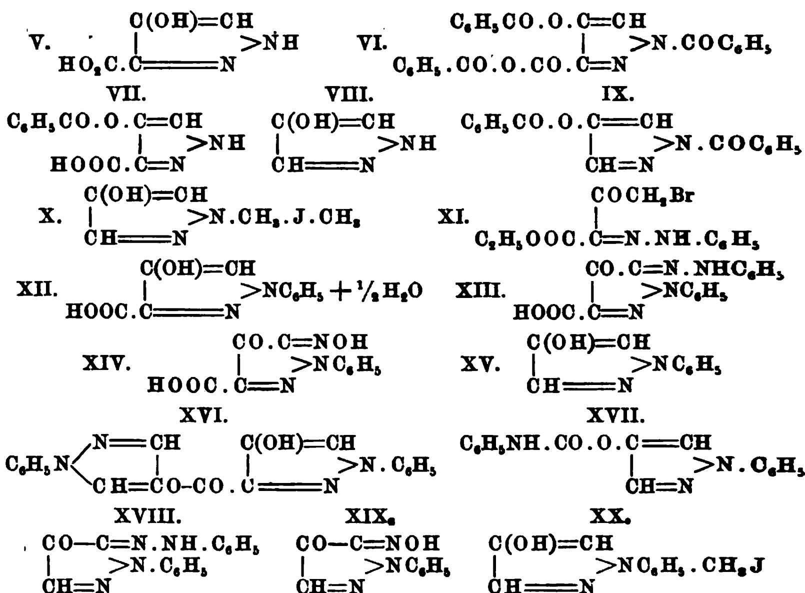
[1]) Ann. Chem. 313, 1—24.

Bei der Einw. von HCl findet dann die Rk. statt:



Durch Verlust von CO_2 gehen diese Säuren in Pyrazole über, die nach ihrem ganzen chemischen Verhalten als Hydroxypyrazole und nicht als Ketopyrazoline zu betrachten sind. Es wurden folgende Verbb. dargestellt:

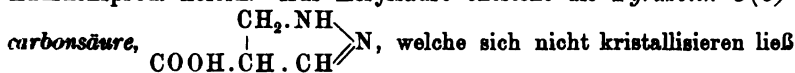
I. L. Wolff und A. Lüttringhaus. *4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure* (V), Smp. 204 bis 205° (bei raschem Erhitzen 208 bis 210°). Durch Einw. von Benzoylchlorid entsteht aus ihr die *Tribenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure* (VI), Smp. 137°. Daneben bildet sich noch die *Monobenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure* (VII), Smp. 210 bis 212° unter Gasentw. *4-Hydroxypyrazol* (VIII), Smp. 118 bis 118,5°. Von ihm wurden folgende Derivate dargestellt: *Pikrat*, Smp. 128 bis 129°; *HCl-Salz*, Smp. 157°; *Pt-Salz*; *Dibenzoyl-4-hydroxypyrazol* (IX), Smp. 109°; *Jodmethylat des 1-Methyl-4-hydroxypyrazols* (X), Smp. 141°; die freie *Ammoniumbase*; aus dem Jodmethylat entsteht beim Erhitzen das *1-Methyl-4-hydroxypyrazol*, welches beim Benzoylieren das *1-Methyl-4-benzoylhydroxypyrazol*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, Smp. 81°, liefert.



II. L. Wolff und E. Fertig. *α-Phenylhydrazon aus γ-Bromacetessigester* (XI), Smp. 80 bis 81°; *1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure* (XII), Smp. 130 bis 140° (wasserfrei 153 bis 154°). Von ihr wurden ein *Ag-Salz*, $C_{10}H_7N_2O_3Ag$, und ein *Äthylester*, $C_{10}H_7N_2O_3C_2H_5$, Smp. 84 bis 85°, erhalten. Durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf die alkalische Lsg. der Säure entsteht das *5-Phenylhydrazon* (XIII), Smp. 209° unter Gasentw., durch Einw. von $NaNO_2$ bildet sich das *5-Iso-*

nitrosoderivat (XIV), Smp. 190 bis 192°. *1-Phenyl-4-hydroxypyrazol* (XV), Smp. 119 bis 120°, $Sdp._{736}$ 335° unter teilweiser Zers. Sein *Hydrochlorat*, Smp. 80°, *Pt-Salz*, $(C_9H_8ON_2HCl)_2PtCl_4 + 5\,H_2O$, Smp. 180° unter Gasentw. Als Nebenprod. bei der Darst. dieses Pyrazols entsteht noch das *Anhydrid des Phenylhydroxypyrazols und seiner Carbonsäure* (XVI), Smp. 177°. Mit Benzoylchlorid gibt das Phenylhydroxypyrazol das *1-Phenyl-4-benzoylhydroxypyrazol*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, Smp. 78°, mit Phenylisocyanat das *Phenylurethan* (XVII), Smp. 168°. Durch $POCl_3$ geht es in das *1-Phenyl-4-chlorpyrazol*, $C_9H_7N_2Cl$, Smp. 75 bis 76°, über, mit Diazobenzolchlorid gibt es das *5-Phenylhydrazon* (XVIII), Smp. 122 bis 125°, mit $NaNO_2$ das *5-Isonitrosoderivat* (XIX), Smp. 119 bis 120° unter langsamer Gasentw., mit Jodmethyl das *Jodmethylat* (XX), zers. sich bei 195°. Aus diesem Jodmethylat wird durch Ag_2O die *Ammoniumbase*, $C_9H_8N_2O.CH_3OH$, beginnt sich bei 120° zu färben und zers. sich bei 132 bis 135°, frei gemacht. Sie gibt ein *Hydrochlorat*, Zersetzungsp. 203°, und ein *Pt-Salz*, $(C_{10}H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$, Smp. 193° unter Gasentw. *Lw.*

H. v. Pechmann und E. Burkard. Über Pyrazolderivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren [1]). — In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Addition von Diazomethan an ungesättigte Säuren zeigen die Vff., daß auch Acryl- und Zimtsäure nur je ein einziges Additionsprod. liefern. Aus Acrylsäure entsteht die *Pyrazolin-3(5)-carbonsäure*,

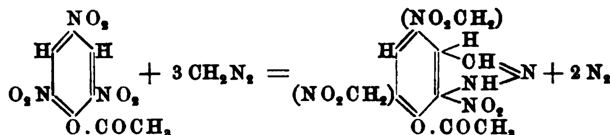


welche sich nicht kristallisieren ließ und zur *3(5)-Pyrazolcarbonsäure*, $C_4H_4O_2N_2$, Smp. 211 bis 213°, oxydiert wurde. Der Zimtsäuremethylester liefert mit Diazomethan den *4-Phenylpyrazolin-5-carbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}N_2O_2$, Smp. 128°. Durch Oxydation mit Br geht dieser Ester in *4-Phenylpyrazol-5-carbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, Smp. 188 bis 190°, über. Beim Verseifen dieses Esters entsteht die *4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, Smp. 251 bis 253°, welche beim Erhitzen in CO_2 und *4-Phenylpyrazol*, Smp. 228°, zerfällt. Das C-Atom des Diazomethans verbindet sich also hier, wie bei den Crotonsäuren, mit dem β-C-Atom der ungesättigten Säure. *Lw.*

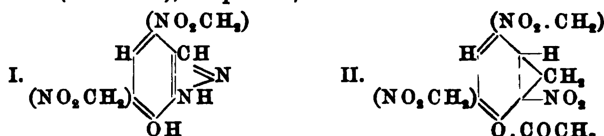
H. v. Pechmann. Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat [2]). — Vor einiger Zeit wies Heinke [3]) nach, daß s-Trinitrobenzol mit 4 Moll. Diazomethan reagiert, von welchen 1 Mol. vollkommen, die drei übrigen unter gleichzeitiger Abspaltung ihres N-Gehaltes aufgenommen werden. Jetzt ist es nun gelungen, die Rk. wenigstens in bezug auf das addierte Mol. Diazomethan aufzuklären, während über das Schicksal der addierten Methylengruppen noch nichts Sicheres festgestellt werden konnte. Die Versuche wurden mit *Pikrylacetat* ausgeführt. Durch Einw. von *Diazomethan* entstehen daraus zwei Verbb., welche vorläufig als *Pyrazolindimethylenpikrylacetat*, Smp. 144°, und *Trimethylenpikrylacetat*, Smp. 140 bis 141°, bezeichnet werden. Erwärmt man die erstere Verb. mit HNO_3, so entsteht *4,5-Pyrazoldicarbonsäure*, N<(CH–C–COOH / NH–C–COOH, mit Doppelbindung zwischen den beiden C), Smp. 259 bis 260°, folglich muß sie einen Pyrazolring enthalten. Sie

[1]) Ber. 33, 3594—3596. — [2]) Daselbst, S. 627—631. — [3]) Ber. 31, 1395; JB. f. 1898, S. 1582.

scheint nur noch eine NO_2-Gruppe zu enthalten, folglich müssen die beiden anderen mit Diazomethan reagiert haben. Es ist also zu vermuten, daß die Anlagerung des Diazomethans an einer der beiden Doppelbindungen stattgefunden hat und die Rk. etwa durch die Gleichung

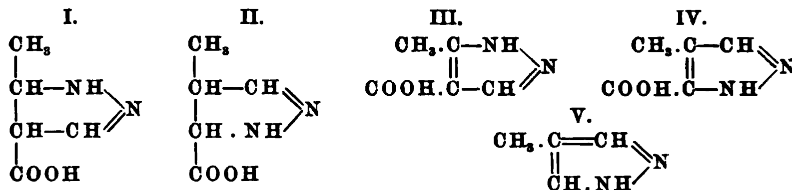


veranschaulicht werden kann. Durch rauchende HCl verliert die Verb. HNO_2 und die Acetylgruppe, und es entsteht das *Pyrazoldimethylendinitrophenol* (Formel I), Smp. 239,5°.



E. Buchner hat gezeigt, daß Pyrazolinabkömmlinge unter N_2-Abspaltung in Trimethylenderivate übergehen können. Unter der Voraussetzung, daß hier etwas Analoges stattfindet, nimmt Vf. an, daß das *Trimethylenpikrylacetat* die Struktur II besitzt. *Lw.*

H. v. Pechmann und Emil Burkard. Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäuren [1]). — Aus Diazomethan und Maleïnsäureester entsteht, wie H. v. Pechmann [2]) nachwies. derselbe Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureester wie aus Fumarsäureester. Da nun in bezug auf die beiden Crotonsäuren, nachdem Wislicenus [3]) die Vinylessigsäure erhalten hat, es keinem Zweifel mehr unterliegen kann, daß sie stereo- und nicht strukturisomer sind, so untersuchten die Vff. die Anlagerung von *Diazomethan* an die beiden *Crotonsäuren*. Die erhaltenen Ester der Methylpyrazolincarbonsäuren sind aber weder kristallisierbar noch unzers. flüchtig. Bei der Oxydation liefern sie aber den Ester der nämlichen Methylpyrazolcarbonsäure, wodurch ihre Strukturidentität sowohl wie die der zwei Crotonsäuren nachgewiesen ist. Theoretisch ließ sich bei der Anlagerung von Diazomethan die Bildung zweier stellungsisomerer Ester der Methylpyrazolincarbonsäure (I und II) erwarten, aus denen durch Oxydation die Ester folgender zwei Methylpyrazolcarbonsäuren (III und IV) hervorgehen müßten.

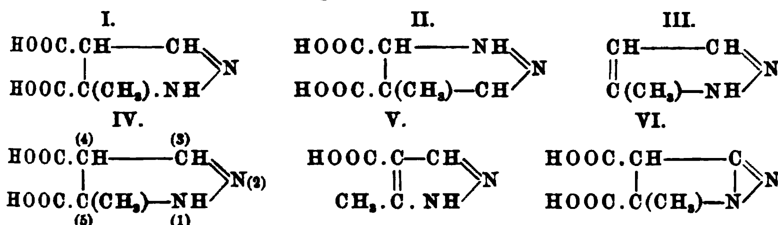


Tatsächlich wurde aber ein einziger Methylpyrazolcarbonsäureester erhalten, aus dem durch Abbau ein Methylpyrazol gewonnen wurde, das

[1]) Ber. 33, 3590—3594. — [2]) Ber. 27, 1890; JB. f. 1894, S. 1240. — [3]) Ber. 32, 2047; JB. f. 1899, S. 956.

nur die Formel V besitzen kann. Es wurden folgende Verbb. dargestellt: *4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäuremethylester*, $C_6H_8N_2O_2$, Smp. 170 bis 171°; der entsprechende *Äthylester*, Smp. 156 bis 158°; *4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäure*, $C_5H_6O_2N_2$, Smp. 218 bis 220°; *4-Methylpyrazol*, $C_4H_6N_2$, $Sdp._{730}$ 204 bis 205°. Dieses Pyrazol gibt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag, Smp. 142°, beim Nitrieren ein gelbliches Öl und beim Behandeln mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, Smp. 142°. *Lw.*

H. v. Pechmann und E. Burkard. Über die Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure [1]). — Die Mesa- und Citraconsäure liefern, analog den in den vorstehenden Referaten beschriebenen Säuren, bei der Anlagerung von Diazomethan anstatt der theoretisch möglichen isomeren Pyrazolinderivate (I und II) nur ein einziges Additionsprod., welches, da es zum 3(5)-Methylpyrazol (III) abgebaut werden kann, nach der Formel I zusammengesetzt sein muß.

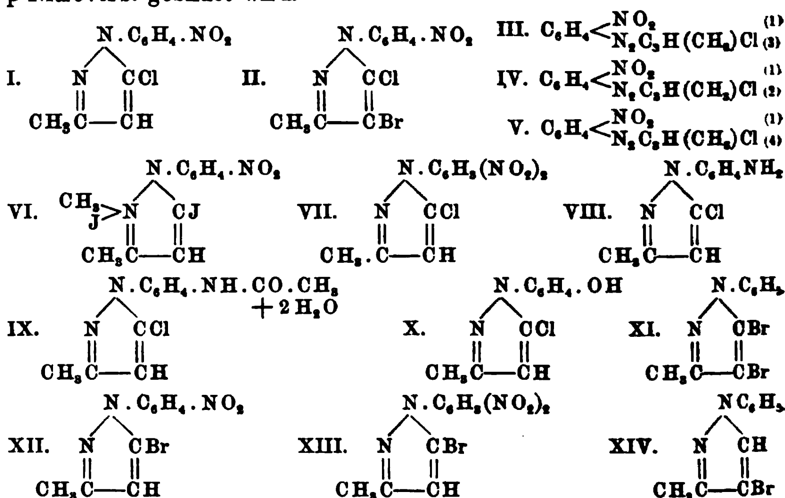


Bei der Oxydation der *5-Methylpyrazolin-4,5-dicarbonsäure* (IV), die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, entstand die *3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure* (V), Smp. 228° unter Zers., und nicht die theoretisch ebenfalls denkbare Formel VI, welche sich vom Isopyrazol ableiten würde. Bei langsamer Dest. zerfällt die Säure in CO_2 und 3(5)-Methylpyrazol. *Lw.*

A. Michaelis und H. Behn. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- und 5-brompyrazol [2]). — Zu der Mitteilung von Michaelis und Pasternack [3]) fügen die Vff. jetzt hinzu, daß die Einw. von $POCl_3$ auf Phenylmethylpyrazolon und Antipyrin auch beim einfachen Erhitzen am Steigrohr in fast ebenso guter Ausbeute wie im Einschmelzrohr erfolgt. Ebenso hat sich ergeben, daß bei der Anwendung von Alkali bei der Überführung des *Chlormethylats* des *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols* (Antipyrinchlorid) in Antipyrin es besser ist, in alkoh. Lsg. zu arbeiten. Ferner hat es sich herausgestellt, daß bei der Umlagerung des Ammoniumhydroxyds, $C_{10}H_9ClN_2(CH_3OH)$, in Antipyrin die frei werdende HCl sich nicht mit dem gebildeten Antipyrin, sondern mit dem noch nicht veränderten Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Chlorids umsetzt, so daß das Prod. zwar die Zus. des HCl-Antipyrins hat, in der Tat aber aus gleichen Moll. Antipyrin und Antipyrinchlorid besteht. Es erfolgen dabei die Rkk.: 1. $C_{10}H_9ClN_2(CH_3OH) = C_{11}H_{12}N_2O + HCl$; 2. $C_{10}H_9ClN_2(CH_3OH) + HCl = H_2O + C_{10}H_9N_2Cl(CH_3Cl)$. Sdp. des *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols* (Hg-Säule ganz im Dampf) 272°. Es wurden die Nitro- und Amidoderivate dieser Verb. untersucht. — Beim Auflösen des Chlorpyrazols in rauchender HNO_3 wurde ein Gemisch der Mono-

[1]) Ber. 33, 3597—3598. — [2]) Ber. 33, 2595—2607. — [3]) Ber. 32, 2398; C. f. 1899, S. 2205.

und Dinitroverb. erhalten. Das Gemisch wurde getrocknet und mit konz. HCl behandelt, in der die Mononitroverb. l. ist, die Dinitroverb. aber zurückbleibt. *1-Mononitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (I), Smp. 101°. Um festzustellen, ob die NO_2-Gruppe in den Benzol- oder Pyrazolkern eingetreten ist, wurde einerseits das Nitrophenylmethylchlorpyrazol bromiert, andererseits das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-brompyrazol nitriert. Beide Verbb. sind identisch, woraus folgt, daß die Nitrogruppe in den Benzolkern eingetreten ist. Dadurch unterscheidet sich das Chlorpyrazol vom Antipyrin, in welchem die Nitrogruppe beim Nitrieren in den N-haltigen Kern bei 4 eintritt. *1-Nitrophenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (II), Smp. 152,5°. Um die Stellung der Nitrogruppe zum Pyrazolkern festzustellen, mußten die Vff. alle drei Nitrophenylchlorpyrazole darstellen, da der einfachere Weg, mit Hilfe der Sandmeyerschen Rk. aus dem Nitroderivat ein Bromphenylmethylchlorpyrazol zu erhalten, kein einheitliches Prod. lieferte. Durch Erwärmen des schon von Bischler und Brodsky[1]) aus m-Nitrophenylhydrazin und Acetessigester erhaltenen Hydrazons im Ölbade auf 140 bis 150° wurde ein *Pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_3$, Smp. 185°, erhalten. Erhitzt man dieses Pyrazolon mit 2 Moll. $POCl_3$, so entsteht *1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (III), Smp. 103°. Bei der Bromierung dieser NO_2-Verb. in äth. Lsg. entsteht ein *Bromderivat*, $C_{10}H_7N_3O_2ClBr$, Smp. 170°. Durch Zusammenbringen von o-Nitrophenylhydrazin und Acetessigester entsteht direkt ein *Pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_3$, Smp. 51°, aus dem durch $POCl_3$ das *1-o-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (IV), Smp. 105,5°, gebildet wird, das ein *Bromderivat*, $C_{10}H_7N_3O_2ClBr$, Smp. 123°, liefert. Das *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (V), Smp. 101°, wurde aus dem schon von Altschul[2]) dargestellten entsprechenden Pyrazolon erhalten. Es lieferte bei der Bromierung ein *Bromderivat*, $C_{10}H_7N_3ClBrO_2$, Smp. 152,5°. Mithin war nachgewiesen, daß beim Nitrieren des Phenylmethylchlorpyrazols die p-Nitroverb. gebildet wird.



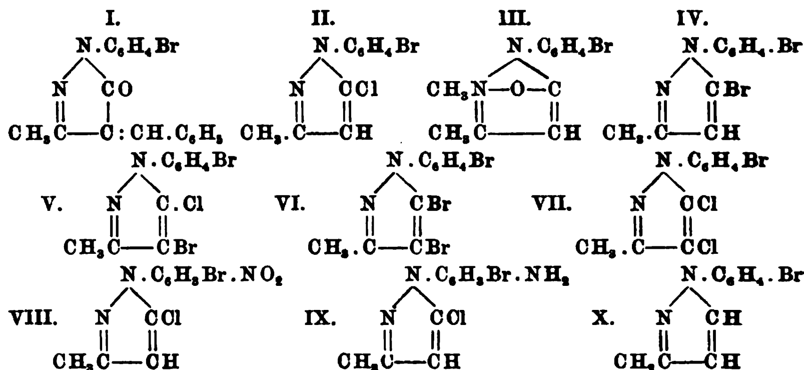
[1]) Ber. 22, 2814; JB. f. 1889, S. 1277. — [2]) Ber. 25, 1853; JB. f. 1892, S. 1423.

Durch Erhitzen des p-Nitrophenylmethylchlorpyrazols mit einem großen Überschuß von Jodmethyl entsteht das *Jodmethylat* (VI), Smp. 229° unter Zers. Es gelang nicht, aus ihm ein im Benzolkern nitriertes Antipyrin zu erhalten. *1-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (VII), Smp. 181°.)as entsprechende Diamidophenylmethylchlorpyrazol liefert mit HNO_2 inen dem Bismarckbraun ähnlichen Farbstoff. Daraus geht hervor, daß ie beiden Nitrogruppen sich zueinander in m-Stellung befinden. Das ononitrophenylmethylchlorpyrazol geht durch NH_4SH oder Sn und Cl in *1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (VIII) über, sintert bei ° unter H_2O-Abgabe zusammen und schm. bei 76 bis 78°. Es gibt e Acetylverb., *1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (IX). ·ch Erhitzen dieser Verb. mit einem großen Überschuß von Jodmethyl teht ein *Jodmethylat*, $C_{13}H_{15}N_3OClJ$, Smp. 171°. Durch Diazotieren Amins unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bildet sich das *1-p-Oxy-yl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (X), Smp. 145,5°. Durch Erhitzen von ylmethylpyrazolon mit $POBr_3$ oder PBr_3 entsteht das *1-Phenyl-3-l-5-brompyrazol*, Sdp.$_{15}$ 153°, Sdp.$_{760}$ 279° (287°, wenn der Hg-Faden anz im Dampf befindet), D.^{8} 1,4408. Dieselbe Verb. entsteht auch Erhitzen von Phenylmethylchlorpyrazol mit Bromäthyl im Ein-zrohr. Als Nebenprod. bei der Einw. von $POBr_3$ auf Phenylmethyl-lon entsteht immer das *1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol* (XI), 2°. Es bildet sich auch immer bei der Einw. von Br in äth. Lsg. Monobrompyrazol. Vom Phenylmethylbrompyrazol wurden die n Derivate dargestellt: *Jodmethylat*, $C_{10}H_9N_2Br.CH_3J$, Smp. 233°; ', $C_{11}H_{12}N_2BrJ_5$, Smp. 57°; *Brommethylat*, $C_{10}H_9N_2Br.CH_3Br$, 8° unter Zers. Letzteres gibt mit Br das *Bromid*, $C_{10}H_9N_2Br$ Br_2, Smp. 146°; *Chlormethylat*, $C_{10}H_9N_2Br.CH_3Cl$, Smp. 214°); *Mononitroderivat des Phenylmethylbrompyrazols* (XII), Smp. *initroderivat* (XIII), Smp. 185,5. Es gelingt leicht, das Phenyl-mpyrazol schon durch Zn-Staub und HCl zu *Phenylmethyl-* $_{10}H_{10}N_2$, Smp. 36,5°, Sdp. 253°, zu red. Schwieriger gelingt tion des Phenylmethylchlorpyrazols, die sich am besten durch g von amorphem P und HJ bewerkstelligen läßt. Behandelt henylmethylpyrazol mit Br (beide in Eisessiglsg.), so entsteht *-methyl-4-brompyrazol* (XIV), Sdp. 311 bis 313°, D.^{8} 1,4575. s Br in Stellung 4 enthalten, denn es ist einerseits vom -methyl-5-brompyrazol ganz verschieden, während anderer-iterer Bromierung aus ihm das oben beschriebene Dibrom-. 92°, entsteht. *Lw.*

aelis und G. Schwabe. Über das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-l [1]). — Beim Bromieren des Phenylmethylchlorpyrazols tritt in den Pyrazolring. Ein im Phenylrest bromiertes Phenyl-razol läßt sich auf folgendem Wege erhalten. Aus p-Brom-n und Acetessigester entsteht das *p-Bromphenylmethyl-* H_9N_2OBr, Smp. 175°. Es gibt Verbb. mit Aldehyden: *-b.* (I), Smp. 142°; mit *Anisaldehyd*, Smp. 147°, und mit Smp. 196°. Erhitzt man das Pyrazolon mit $POCl_3$ im während 6 bis 8 Stdn. auf 150 bis 160°, so bildet sich

2607—2614.

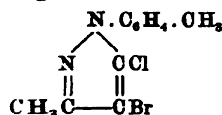
das *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (II), Smp. 82°, Sdp.$_{11}$ 165°. Es gibt ein *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_{10}H_8N_2BrCl.HCl)_2PtCl_4$. Mit Jodmethyl gibt das Chlorpyrazol ein *Jodmethylat*, $C_{10}H_8N_2BrCl.CH_3J$, Smp. 254° unter Zers. Das Jodmethylat gibt mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N_2ClBr.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Smp. 170°. Mit Brommethyl gibt das Chlorpyrazol ein *Brommethylat*, $C_{10}H_8N_2BrCl.CH_3Br$, Smp. 260° unter Zerfall in seine Komponenten. Durch Umsetzung des Jodmethylats mit AgCl entsteht das *Chlormethylat*, $C_{10}H_8N_2BrCl.CH_3Cl$, Smp. 228°. Erwärmt man eins der beschriebenen Halogenmethylate in alkoh. Lsg. mit einem geringen Überschuß von alkoh. KOH, so geht es in das *Monobromantipyrin* (III), Smp. 122°, Sdp.$_9$ 300°, über. Ebenso bildet es sich bei der Einw. von Jodmethyl auf p-Bromphenylmethylpyrazolon, analog der Bildung des Antipyrins aus Phenylmethylpyrazolon. Es sind von ihm folgende Salze dargestellt worden: *HCl-Monobromantipyrin*, $C_{11}H_{11}ON_2Br, HCl$, Smp. 213° unter HCl-Abgabe; *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{12}ON_2Br)_2PtCl_6$, Smp. 208 bis 210° unter Zers.; *ferrocyanwasserstoffsaures Monobromantipyrin*, $(C_{11}H_{11}BrN_2O)_2H_4Fe(CN)_6$. Erhitzt man das Chlorpyrazol im Einschmelzrohr mit Bromäthyl, so bildet sich das *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazol* (IV), Smp. 87 bis 88°, welches ein *Jodmethylat*, $C_{10}H_8N_2Br_2.CH_3J$, Smp. 259°, liefert. Beim Behandeln des Chlorpyrazols mit Br entsteht das *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (V), Smp. 143°.

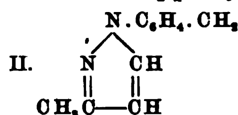


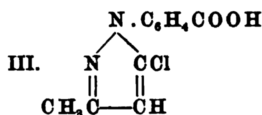
Analog bildet sich aus dem Bromphenylmethylbrompyrazol das *Bromphenylmethyldibrompyrazol* (VI), Smp. 150 bis 151°. Erhitzt man das Bromphenylmethylchlorpyrazol mit PCl_5, so entsteht das *Bromphenylmethyldichlorpyrazol* (VII), Smp. 134,5°, welches sich mit Jodmethyl zum *Jodmethylat*, $C_{10}H_7N_2Cl_2Br.CH_3J$, Smp. 236° unter Zers., vereinigt. Fügt man zu einer Lsg. des Bromphenylmethylchlorpyrazols in konz. H_2SO_4 die berechnete Menge HNO_3 in konz. H_2SO_4 hinzu, so entsteht das *Mononitrobromphenylmethylchlorpyrazol* (VIII), Smp. 115°. Durch Reduktion mit Sn und HCl bildet sich die entsprechende *Amidoverb.* (IX), Smp. 99 bis 100°. Löst man aber das Chlorpyrazol in rauchender HNO_3 auf, so entsteht die *Dinitroverb.*, $C_{10}H_6N_4O_4ClBr$, Smp. 158°. Red. man das Bromphenyl-3-methyl-5-pyrazol mit Zn-Staub und HCl, so bildet sich das *1-Bromphenyl-3-methylpyrazol* (X), Smp. 94°, dessen *Jodmethylat* bei 224° schm. Durch Br geht es in das *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brompyrazol*, Smp. 98°, über. Red. man das Bromphenylmethylchlorpyrazol

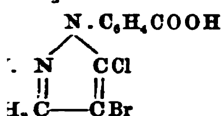
in alkoh. Lsg. durch Na, so wird auch das Br-Atom im Benzolkern ersetzt, und es entsteht das schon bekannte *1-Phenyl-3-methylpyrazolin*. *Lw.*

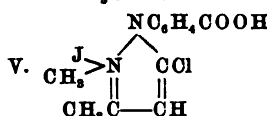
A. Michaelis und Th. Sudendorf. Über das p-Tolylmethylchlorpyrazol und die Antipyrin-Bz-carbonsäure [1]). — Das *p-Tolylmethylchlorpyrazol*, $C_{11}H_{11}N_2Cl$, Smp. 30°, $Sdp._{12}$ 148°, $Sdp._{25}$ 172°, $Sdp._{760}$ 274°, läßt sich in ähnlicher Weise wie die entsprechende Phenylverb. erhalten, doch kann man zur Darst. desselben auch das erste Kondensationsprod. von p-Tolylhydrazin und Acetessigester verwenden und es mit $POCl_3$ behandeln. Ebenso kann man es aus dem käuflichen Tolypyrin durch Erhitzen mit $POCl_3$ gewinnen. Es sind von ihm folgende Derivate dargestellt worden: *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{11}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, Smp. 180°; *Jodmethylat*, $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3J$, Smp. 245°, und dessen *Pikrat*, $C_{12}H_{14}N_2Cl.O.C_6H_2(NO_2)_3$, Smp. 153°; *Jodäthylat*, $C_{13}H_{16}N_2J_2$, Smp. 231°; *Brommethylat*, $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Br$, Smp. 234°; *Chlormethylat*, $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Cl + H_2O$, Smp. 232°. Durch Behandeln dieser Halogenmethylate in alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH oder in wäss. Lsg. mit Ag_2O wird *Tolypyrin*, $C_{12}H_{14}N_2O$, Smp. 136°, erhalten. Durch Einw. von Br auf das Chlorpyrazol entsteht das *1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (I), Smp. 66°. Die entsprechende *Cl-Verb.*, $C_{11}H_{10}N_2Cl_2$, Smp. 57°, bildet sich durch Einleiten von Cl in das Chlorpyrazol oder durch Erhitzen des letzteren mit PCl_5. Die Nitrierung des Tolylmethylchlorpyrazols wird so wie die der entsprechenden Phenylverb. ausgeführt. *Mononitroverb.*, $C_{11}H_{10}N_3ClO_2$, Smp. 81°. Durch Bromieren dieser Verb. erhält man eine *Monobromverb.*, Smp. 136°, welche mit der durch Nitrieren des 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols erhaltenen identisch ist, so daß die Nitrogruppe in den Benzolkern eingetreten sein muß. Die *Dinitroverb.*, $C_{11}H_9N_4ClO_4$, Smp. 167°. Bei der Reduktion des Tolylmethylchlorpyrazols mit amorphem P und HJ entsteht das *p-Tolylmethylpyrazol* (II), Smp. 50°, entsprechend der Angabe von W. Hippmeyer [2]).

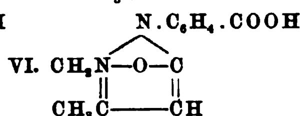










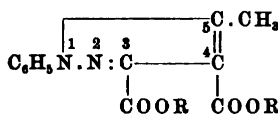


razole, welche Methylgruppen enthalten, lassen sich durch $KMnO_4$ hwer zu Carbonsäuren oxydieren, dagegen gelingt die Oxydation leicht t Hilfe von CrO_3. Es entsteht die *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-p-carbonsäure* (III), Smp. 208° (aus Eisessig), 206° (aus A.). Durch ckene Dest. der Säure mit Ätzbaryt wurde ein Öl, Sdp. 260 bis 270°, alten, das mit Jodmethyl das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-chlorpyrazols lieferte, aus dem durch alkoh. KOH Antipyrin erhalten rde. Dadurch wurde bewiesen, daß durch CrO_3 die CH_3-Gruppe des lylkernes und nicht die des Pyrazols oxydiert wurde. Von der Säure rden folgende Derivate dargestellt: *Ba-Salz*, $(C_{11}H_8N_2ClO_2)_2Ba + 3H_2O$,

[1]) Ber. 33, 2615—2622. — [2]) Diss. Jena. 1894, S. 38.

sehr charakteristisch; *Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$, Smp. 271°; *Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäurechlorid*, $C_{11}H_8N_2OCl_2$, Smp. 82°; *Anilid der Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}ON_3Cl$, Smp. 163°. Behandelt man die Säure mit Br, so bildet sich die *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-Bz-carbonsäure* (IV). Smp. 246° unter Zers. Beim Erhitzen der Säure mit Jodmethyl entsteht das *Jodmethylat* (V), Smp. 264°. Durch alkoh. KOH oder Ag_2O geht dieses Jodmethylat in *Antipyrin-Bz-p-carbonsäure* (VI), Smp. 246°, über. *Lw.*

Carl Bülow. Beitrag zur Kenntnis der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure [1]). — Der Vf. hat früher zusammen mit Schlesinger [2]) den unter Abspaltung von Essigsäure aus *Anilinazodiacetbernsteinsäureester* durch Kochen mit H_2O entstehenden Körper nicht als *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäureester*, sondern als *1-Phenyl-3-methyl(isopyrazol)-4,5-dicarbonsäureester* bezeichnet, und zwar aus folgenden Gründen. Die aus dem Ester frei gemachte Dicarbonsäure schm. um 49° höher als die von Knorr und Laubmann [3]) als Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure beschriebene Säure, ebenso unterscheidet sie sich von ihr in allen anderen physikalischen Eigenschaften. Ebenso ist das Pt-Doppelsalz der Base, welche Vf. mit Schlesinger durch Abspaltung beider Carboxylgruppen aus ihrer Säure erhalten hat, sowohl im Smp. als in allen anderen Eigenschaften von dem Pt-Doppelsalz der entsprechenden Knorr-Laubmannschen Base verschieden. Nun hat aber Stolz [4]) durch partielle CO_2-Abspaltung aus der Dicarbonsäure des Vfs. eine Monocarbonsäure erhalten, die unbedingt die 1-Phenyl-5-methyl(pyrazol)-4-carbonsäure ist. Daraus folgt, daß die Dicarbonsäure des Vfs., Smp. 247°, in der Tat 1-Phenyl-5-methyl(pyrazol)-3,4-dicarbonsäure (s. nebenstehende Formel) ist. Vf. wiederholte daher die Versuche von Knorr und Laubmann und fand, daß die von diesen Vffn. als Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure, Smp. 198°, bezeichnete Dicarbonsäure in Wirklichkeit ein Gemenge aus drei Säuren ist: der 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure, Smp. 202 bis 203° (198°), der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure, Smp. 247°, und der unveränderten 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure. Durch totale Abspaltung der Carboxylgruppen entsteht aus diesem Gemenge ein nicht kristallisierendes Basengemisch aus 1-Phenyl-3-methyl-, 1-Phenyl-5-methyl- und 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol. Die von Knorr als 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure bezeichnete Substanz, die, mehrfach umkristallisiert, bei 202 bis 203° schm., muß nun, wie aus verschiedenen Rkk. hervorgeht, als 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure angesprochen werden. *Lw.*



Friedrich Stolz. Über die sogenannten Isopyrazolderivate [5]). — Bülow und Schlesinger [6]) nahmen an, daß einige von ihnen aus Anilinazodiacetbernsteinsäureester erhaltene Pyrazolderivate sich von einem bisher noch unbekannten Isopyrazol ableiten. Vf. zeigt nun, daß diese Annahme eine irrige ist, denn er fand, daß die von Bülow dargestellte

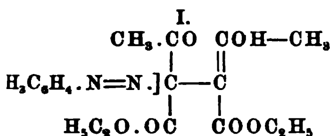
[1]) Ber. 33, 3266—3270. — [2]) Ber. 32, 2880; JB. f. 1899, S. 2213. — [3]) Ber. 22, 177; JB. f. 1889, S. 822. — [4]) Ber. 33, 262; vgl. nachstehendes Ref. — [5]) Ber. 33, 262—265. — [6]) Ber. 32, 2880; JB. f. 1899, S. 2213.

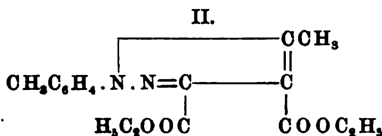
sogenannte *Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure* bei vorsichtiger CO_2-Abspaltung zunächst eine Säure liefert, die mit der von Claisen[1]) erhaltenen *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure* (s. nebenstehende Formel) identisch ist. Daraus folgt, daß die von Bülow und Schlesinger als 1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4,5-dicarbonsäure bezeichnete Verb. in Wirklichkeit 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure ist, ebenso daß das „*1-Phenyl-3-methylisopyrazol*" mit dem bekannten *1-Phenyl-5-methylpyrazol* identisch ist.

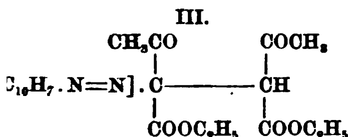
```
     N—C6H5
    /  \
   N    C.CH3
   ||   ||
   HC——C.COOH
```

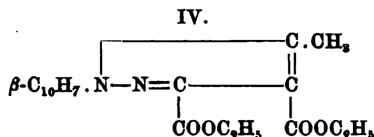
Den Umstand, daß der von Bülow und Schlesinger für die 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure gefundene Smp. (247°) nicht mit dem von Knorr und Laubmann[2]) beobachteten (198°) zusammenfällt, erklärt der Vf. dadurch, daß die von Knorr und Laubmann durch Oxydation von 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure erhaltene Säure durch ihre isomere verunreinigt war, denn bei dieser Oxydation kann ja sowohl die Methylgruppe in 3 wie in 5 in Carboxyl verwandelt werden. *Lw.*

Carl Bülow und Alfred Schlesinger. Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azokombinationen des Diacetbernsteinsäureesters[3]). — Stolz[4]) und C. Bülow[5]) haben nachgewiesen, daß aus Anilinazodiacetbernsteinsäureester durch Abspaltung von Essigsäure nicht ein Iso-, sondern ein normales Pyrazolderivat entsteht. Jetzt dehnen die Vff. ihre Untersuchungen auf die p-Toluidin- und β-Naphtylaminazoderivate des Diacetbernsteinsäureesters aus. Sie stellten folgende Verbb. dar: *[p-Toluidinazo]diacetbernsteinsäureester* (I), Smp. 119 bis 120°. Aus ihm durch Kochen den *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäureester* (II), Smp. 50°. Durch Verseifen entsteht aus diesem Ester die *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, Smp. 246°. Diese Säure liefert ein saures *Ag-Salz*, $C_{13}H_{11}O_4N_2Ag$. Wahrscheinlich befindet sich das Ag an derjenigen COOH-Gruppe, die an das C-Atom 4 geknüpft ist.









Durch Erhitzen der Dicarbonsäure über den Smp. entsteht das *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]*, (p)$CH_3.C_6H_4$.N.N=CH.CH (mit CCH₃-Brücke), destilliert zwischen 270 und 280° über. Es gibt ein *$PtCl_4$-Doppelsalz*, Smp. 214°. Neben der Base bildet sich auch die *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]-4-monocarbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Smp. 199 bis 200°. Bei der Darst. des *[2-Naphtylaminazo]-*

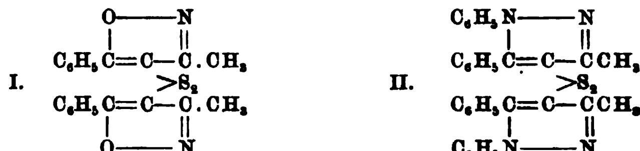
[1]) Ann. Chem. 278, 271; 295, 313; JB. f. 1894, S. 1958; f. 1897, S. 2395. — [2]) Ber. 22, 172; JB. f. 1887, S. 822. — [3]) Ber. 33, 3362—3369. — [4]) Dast, S. 262; dieser JB., S. 1480. — [5]) Ber. 33, 3266; vgl. vorangehendes Ref.

diacetbernsteinsäureesters (III), Smp. 108°, muß man die sehr gut gekühlte $NaNO_2$-Lsg. durch einige Tropfen HCl mineralsauer machen, sonst bildet sich viel [2-Naphtylaminazo]-2-naphtylamin. Durch Kochen mit W. entsteht aus ihm der *1-β-Naphtyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäureester* (IV), Smp. 82°, aus dem durch Verseifen die *1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$, Smp. 250°, gewonnen wurde. Sie gibt ein primäres *Ag-Salz*, $C_{16}H_{11}O_4N_2Ag$. Durch Erhitzen der Dicarbonsäure über den Smp. bildet sich das *1-β-Naphtyl-5-methylpyrazol*,

$$\beta\text{-}C_{10}H_7.\overset{\ulcorner\text{———————}}{N}\text{–}N\text{=}CH.\overset{CCH_3}{\overset{||}{C}}H$$

Smp. 65°, dessen *$PtCl_4$-Doppelsalz* bei 217° schmilzt. *Lw.*

V. Vaillant. Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf das Dithiobenzoylaceton [1]). — Beim Erwärmen von Dithiobenzoylaceton, $\begin{matrix} C_6H_5COCH.CO.CH_3 \\ >S_2, \\ C_6H_5COCH.CO.CH_3 \end{matrix}$ in alkoh. Lsg. mit HCl-Hydroxylamin und der entsprechenden Menge K_2CO_3 entsteht das *Oxazol des Dithiobenzoylacetons* (I), Smp. 91 bis 92°, gelbliche Blättchen (aus A.).



Analog entsteht aus Dithiobenzoylaceton und Phenylhydrazin das *Pyrazol des Dithiobenzoylacetons* (II), Smp. 162°, kristallinisches gelbes Pulver (aus einem Gemisch von Ä. und A.). *Lw.*

Fr. Fichter, Josef Enzenauer und Emil Uellenberg. Über das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon [2]). — Die Vff. untersuchen die Rk. zwischen aromatischen Aminen und den drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren und teilen kurz die Resultate mit. Bei der Einw. von *Phenylhydrazin* auf *Citradibrombrenzweinsäure* wurde in geringer Menge ein roter Azokörper, Smp. 155 bis 156°, gebildet, während als Hauptprod. der Rk. eine Verb. Smp. 210° entsteht. Der rote Azokörper erwies sich als mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol (s. nebenstehende Formel) von Knorr [3]), identisch. Vff. nehmen an, daß sich hierbei die Citradibrombrenzweinsäure intermediär in *β*-Bromcrotonsäure verwandelt nach der Rk.:

N.C₆H₅ / OC N / C₆H₅N=NCH—C.CH₃ → $C_6H_5N{=}N\,CH\text{—}C.CH_3$ (ring: OC, $N.C_6H_5$, N)



Aus der *β*-Bromcrotonsäure wird dann das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol auf demselben Wege entstehen, wie nach Autenrieth [4]) aus dem *β*-Chlorcrotonsäureester und Phenylhydrazin. Die Verb. Smp. 210°

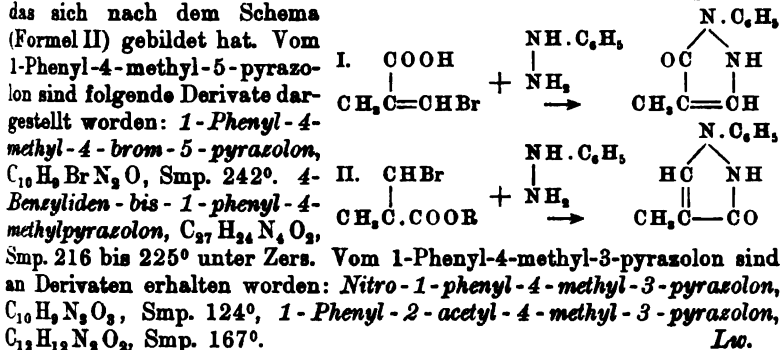
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 36—37. — [2]) Ber. **33**, 494—499. — [3]) Ann. Chem. **238**, 183; JB. f. 1887, S. 1718. — [4]) Ber. **29**, 1657; JB. f. 1896, S. 1696.

erwies sich als *1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon*, das sich in der Weise gebildet hat, daß die Citradibrombrenzweinsäure sich zuerst in Brommethacrylsäure verwandelt nach dem Schema:



welche mit Phenylhydrazin nach der Gleichung (Formel I) reagiert. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß dieselbe Verb. aus Methyloxalessigester und Phenylhydrazin erhalten wurde, ebenso aus Brommethacrylsäureester und Phenylhydrazin. Bei dieser letzten Rk. bildet sich in überwiegender Menge das *1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon*, Smp. 145°, das sich nach dem Schema (Formel II) gebildet hat. Vom 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon sind folgende Derivate dargestellt worden: *1-Phenyl-4-methyl-4-brom-5-pyrazolon*, $C_{10}H_9BrN_2O$, Smp. 242°. *4-Benzyliden-bis-1-phenyl-4-methylpyrazolon*, $C_{27}H_{24}N_4O_2$,

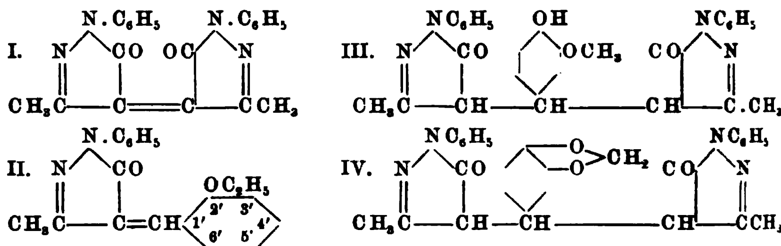


Smp. 216 bis 225° unter Zers. Vom 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon sind an Derivaten erhalten worden: *Nitro-1-phenyl-4-methyl-3-pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_3$, Smp. 124°, *1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, Smp. 167°. *Lw.*

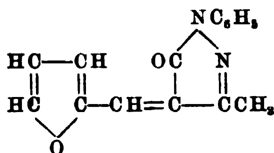
J. Tambor. Über einige Indogenide der Pyrazolreihe[1]). — Knorr[2]) zeigte, daß das von ihm dargestellte Pyrazolblau (I) große Analogie mit dem Indigo aufweist, weil sie beide dasselbe Chromophor, —CO.C=C.CO—, enthalten. Ebenso tritt das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, ähnlich wie das ψ-Indoxyl, mit Aldehyden und Ketonen in Rk. und liefert gleich den Indogeniden der Indigoreihe gelb bis rot gefärbte Körper. Vf. untersuchte daher die Einw. von Aldehyden und ihren Äthern auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, um die Indigogenide der Pyrazolreihe mit den Verbb., welche Kostanecki[3]) mit seinen Schülern dargestellt hat und die das Chromophor —CO.C=C— enthalten, zu vergleichen. Es zeigte sich, daß bei der Anwendung der freien Oxyaldehyde die Rk. unter Bildung komplizierter Körper verläuft, welche noch untersucht werden müssen. Dagegen verläuft sie glatt bei der Verwendung der Äther der Oxyaldehyde. Es wurden folgende Verbb. dargestellt (gemeinsam mit Ernst). Aus o-Äthoxybenzaldehyd und t-Pyrazolon (der Kürze halber bezeichnet der Vf. das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit t-Pyrazolon) wurde das *2'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon* (II), Smp. 142°, erhalten. Aus m-Äthoxybenzaldehyd und t-Pyrazolon das *3'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, Smp. 107°. Analog das *4'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, Smp. 130°, aus t-Pyrazolon und p-Äthoxybenzaldehyd. Aus t-Pyrazolon und Anisaldehyd entsteht das *(Anisolphenylmethylpyrazolon)*, *4'-Methoxy-1-*

[1]) Ber. 33, 864—871. — [2]) Ann. Chem. 238, 172; JB. f. 1887, S. 1193. — [3]) Ber. 29, 720, 1184, 2138; JB. f. 1896, S. 1437.

phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon, $C_{18}H_{16}N_2O_2$, Smp. 128,5°. Daneben bilden sich weiße Kristalle, Smp. 148° unter Gasentw.



Im Gegensatz zum o- und m-Oxybenzaldehyd liefert die p-Verb. mit t-Pyrazolon das *4'-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, Smp. 226°, von dem eine *Acetylverb.*, $C_{19}H_{16}N_2O_3$, Smp. 137°, erhalten wurde. — (Gemeinsam mit Licinski.) Aus Vanillin und t-Pyrazolon entsteht der *(3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther*, $C_{18}H_{16}N_2O_3$, Smp. 169°, welcher eine *Acetylverb.*, $C_{20}H_{18}N_2O_4$, Smp. 143 bis 144°, liefert. Beim Erhitzen des Äthers mit Methyljodid wurde der *(3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(3',4')-methyläther*, Smp. 160°, erhalten. Erhitzt man hingegen 2 Moll. t-Pyrazolon und 1 Mol. Vanillin während 10 Min. auf 160°, so erhält man den *(3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther*, Smp. 169°, und den *(3',4')-Dioxybenzal-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther* (III), Smp. 209° (wird bei 205° weich). Beim Erhitzen mit t-Pyrazolon geht erstere Verb. in die zweite über, und umgekehrt geht diese beim Erhitzen mit Vanillin in die erstere über. Erhitzt man mol. Mengen Piperonal und Phenylmethylpyrazolon auf 130 bis 140°, so bildet sich der *(3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(3',4')-methylenäther*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, Smp. 166 bis 167°. Aus 2 Moll. Phenylmethylpyrazolon und 1 Mol. Piperonal entsteht der *(3',4')-Dioxybenzal-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(3',4')-methylenäther* (IV), Smp. 143° (unter Gasentw.). — Zum Schluß wurde noch das Verhalten des Furfurols untersucht. Aus Furfurol und t-Pyrazolon entsteht das *Furfuralphenylmethylpyrazolon* (s. nebenstehende Formel), Smp. 111 bis 112°. Erhitzt man dieses Prod. wieder mit t-Pyrazolon, so bildet sich das *Furfural-bis-phenylmethylpyrazolon*, $C_{25}H_{22}N_4O_3$, Smp. 172 bis 173°. *Lw.*



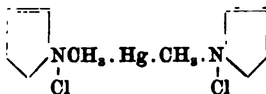
D. Lawrow. Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Tierkörper[1]. — Vf. fand, daß beim Füttern eines Hundes mit Antipyrin das Tier im Harn eine gepaarte Glucuronsäure ausscheidet. Der Harn zeigte nach der Verabreichung von Antipyrin eine Linksdrehung von — 0,15 bis — 0,5°, je nach der Harnmenge und der Antipyringabe. Die *gepaarte Glucuronsäure* ließ sich als *Ba-Salz* von der Zus. $(C_{17}H_{19}N_2O_8)_2Ba + BaCl_2 + H_2O$ isolieren. Die Säure selbst würde durch Zusammentritt von Glucuronsäure und einem Oxyantipyrin entstehen. Ihre Konstitution

[1] Ber. 33, 2344—2346.

kann man sich folgendermaßen vorstellen: $C_6H_5N\langle\begin{matrix}CO\text{——}CH \\ N(CH_3)\text{—}C.CH_2OH\end{matrix}$ + CHO.(CHOH)$_4$COOH + H_2O. *Lw.*

P. Hoffmann. Reaktionen von Antipyrin und Tolypyrin einerseits und von Amidoantipyrin, sowie Pyramidon andererseits [1]). — Vf. beschreibt das Verhalten dieser Verbb. gegen verschiedene Reagenzien mit ıngabe der Empfindlichkeitsgrenze. Mittels Bromwasser, NOOH und lutlsg. mit H_2O_2 lassen sich *Amidoantipyrin* und *Pyramidon* (Dimethylnidoantipyrin) unterscheiden. Amidoantipyrin gibt mit NOOH eine achtvolle, schnell verschwindende Rotfärbung, Pyramidon eine Blaubung. Amidoantipyrin liefert mit Bromwasser eine weißgelbe Fällung, in konz. Lsg. (1 : 100) violettrot wird, durch NH_3 verschwindet, ch H_2SO_4 wieder eintritt, durch Bromüberschuß vernichtet wird. ımidon wird durch Bromwasser grau, in konz. Lsg. tiefschwarz get. Blutlsg. und H_2O_2 geben in saurer Lsg. mit Amidoantipyrin ein les, blaustichiges Rot, während Pyramidon bei starker Verdünnung t wird. Umgekehrt läßt sich die genannte Rk. zum Nachweis ger Mengen Hämoglobin benutzen. Besprochen werden dann das lten des Antipyrins und seiner Abkömmlinge gegen allgemeine idreagenzien, sowie die reduzierenden Eigenschaften des Amidoimethylamidoantipyrins gegen $AuCl_3$. *Antipyrin* und *Tolypyrin* durch NOOH grün gefärbt, mit Bromwasser geben sie weiße ;en, mit Blutlsg. braune, mit $FeCl_3$ rotbraune Färbungen. Mit rdel-Boutmyschem Reagens reagieren sie nicht, während die nannten Amidoverbb. blaue Fällungen geben. *Tr.*

ille und Ch. Astre. Eine neue Chlorquecksilberverbindung des ns [2]). — Hirsch [3]) und C. Schuyten [4]) beschrieben Halogenerderivate des *Antipyrins* von der allgemeinen Formel $C_{11}H_{12}N_2O$ ie entsprechende Jodverb. konnten sie aber nicht erhalten. Bei ıchen, diese Verb. darzustellen, gewannen die Vff. eine *Verb.* *O)$_2$.HgCl$_2$*.HCl, rhomboidale Blättchen, Smp. 105 bis 106°, n Ä. und Bzl., schwach l. in A. und W., leichter in Chlf. Sie alten durch Zusammenbringen von Lsgg. von $HgCl_2$, NaCl, ıntipyrin, oder von Lsgg. von $HgCl_2$, Antipyrin und HCloder aus dem Doppelsalz von Hirsch durch Behandlung mit rin. Durch eine Reihe von Rkk. unterscheidet sich diese er von Hirsch und Schuyten . Auf Grund der Darstellungsık. nehmen die Vff. für ihre Verb. ıende Konstitution an. *Lw.*



ınd Ch. Astre. Neue Halogenquecksilberderivate des Anti- Vff. setzen ihre Untersuchungen fort (vgl. vorsteh. Ref.). ıs Lsgg. von *Antipyrin*, KBr und $HgBr_2$ durch Einleiten em HBr die *Verb.* $(C_{11}H_{12}N_2O).HgBr_2$, HBr dar, rhom-

ntern. de Pharmacodyn. et de Therap. 1899, S. 171; Pharm. —37; Ref. Chem. Centr. 71, I, 519. — [2]) Compt. rend. 130, Ber. pharm. Ges. 6, 285; JB. f. 1896, S. 1698. — [4]) Belg. Acad. ; JB. f. 1897, S. 2401. — [5]) Compt. rend. 130, 1256—1258.

boidale Tafeln, Smp. 115 bis 116°, fast unl. in Ä. und Bzl., schwach l. in W., leichter l. in A. und Chlf. Man tut gut, Essigsäure statt HBr zu nehmen. $NaOH$, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 geben keine Niederschläge, da das gebildete KBr alle Niederschläge, welche sich aus dieser Verb. hätten bilden können, in Lsg. behält. Beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 wird HBr abgespalten, aber kein Br, was sich dadurch erklärt, daß das Br an den Antipyrinkern getreten ist. — Die analoge Rk. beobachteten die Vff. beim Einleiten von gasförmigem HJ in eine Lsg. von Antipyrin, HgJ_2 und KJ, oder beim Hinzufügen von Essigsäure zu dieser Lsg. Es entsteht die *Verb.* $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 . HgJ_2 . HJ$, rhomboidale Tafeln, Smp. 119 bis 120°, fast unl. in Ä. und Bzl., wl. in W., etwas besser in A. und Chlf. In ihren Rkk. stimmt sie mit der Bromverb. überein. Diese Verbb. haben dieselbe Konstitution wie die Cl-Verb. *Lw.*

J. Bougault. Einwirkung von Jod auf Antipyrin [1]). — In einer früheren Mitteilung [2]) hatte Vf. eine Methode zur Bestimmung des *Antipyrins* mittels Jod beschrieben. In dieser Abhandlung bespricht Vf. die Anwendung dieses Verfahrens und den dabei auftretenden Reaktionsprozeß. Die genannte Methode läßt sich auch bei *Hypnal* (Verb. von Antipyrin und Chloralhydrat), sowie bei *Salipyrin* (Verb. von Antipyrin und Salicylsäure) benutzen. Hierbei entspricht 1 g Hypnal einer Jodabsorption von 0,7185 g, 1 g Salipyrin einer Jodabsorption von 0,7791 g. Bei Diantipyrinmethan, sowie bei Verbb. oder Mischungen von Antipyrin mit Phenolen, aromatischen Aminen, Terpenkohlenwasserstoffen usw. läßt sich diese Methode nicht anwenden. Bei der Einw. von Jod in Ggw. von $HgCl_2$ auf Antipyrin entstehen neben Monojodantipyrin sehr komplexe Hg-Verbb. Arbeitet man unter den für die Methode vorgeschriebenen Bedingungen, so bleibt die Fl. klar, wählt man jedoch konzentriertere Lsgg., so gelangt man zu der *Verb.* $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4 HgCl_2 . HgJ_2 . 2HCl$ (gelblichweiße Kristalle), bzw. der *Verb.* $(C_{11}H_{11}JN_2O)_2 HgJ_2 . HCl$ (gelbe Kristalle) je nach der angewandten Menge $HgCl_2$. Bei dieser Rk. entsteht erst Monojodantipyrin, HJ wirkt auf $HgCl_2$ ein und bildet HgJ_2 und HCl. *Tr.*

J. Bougault. Über Jodantipyrin [3]). — Läßt man auf die Verb. $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4 . HgJ_2 . HgCl_2 . 2HCl$ eine mit etwas Na_2CO_3 alkalisch gemachte JK-Lsg. einwirken, so entsteht *Jodantipyrin*, $C_{11}H_{11}JN_2O$. 100 Tle. W. lösen bei 17° 0,080 g desselben. Man kann Jodantipyrin auch erhalten, wenn man Jod auf Antipyrin in wäss. Lsg. in Ggw. von CH_3COONa einwirken läßt. Bei der geringen Löslichkeit des Jodantipyrins in W. kann man eine annähernde Bestimmung durch Wägen des gesammelten Jodantipyrins erreichen. *Tr.*

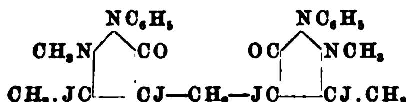
J. Bougault. Über einige Verbindungen des Jodantipyrins mit Mercurisalzen [4]). — Beim Mischen der alkoh. Lsgg. von Jodantipyrin und $HgCl_2$ erhält man die *Verb.* $C_{11}H_{11}JN_2O . HgCl_2$, farblose Kristalle, die bei 168 bis 169° unter Zers. schm. Jodantipyrin und HgJ_2 vereinigen sich nicht direkt in alkoh. Lsg. Zu der *Verb.* $(C_{11}H_{11}JN_2O)_2 HgJ_2$ gelangt man, wenn man zu einer mit HgJ_2 versetzten Lsg. von Antipyrin in A. gelöstes Jod gibt. Gelbe Kristalle, die durch sd. W. langsam zers. werden

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 11, 97—100. — [2]) Daselbst [6] 7, 161; vgl. JB. f. 1898, S. 2283. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 11, 100—102. — [4]) Daselbst, S. 165—169.

ınd vermutlich HgJ_2 in einer besonderen Bindung enthalten. Die *Verb.* $C_{11}H_{11}JN_2O)_4 . HgCl_2, HgJ_2 . 2HCl$ (weiße, bei 140° unter Zers. schm. ristalle) entsteht, wenn man alkoh. Lsgg. von Jodantipyrin, $HgCl_2$, HgJ_2 ıd HCl in den durch die Formel angegebenen Verhältnissen zusammen- ɔt. Die *Verb.* $(C_{11}H_{11}JN_2O)_2 HgJ_2 . HCl$ (gelbe, bei 130° schm. Kristalle) ın man entweder aus den Komponenten aufbauen oder auch durch w. von Jod auf Antipyrin in alkoh. Lsg. in Ggw. von $HgCl_2$ bereiten. *Tr.*

A. Michaelis und H. Bindewald. Über das Thiopyrin. (Vor- ge Mitteilung[1]). — Michaelis und Pasternack[2]) zeigten, daß bei ·. von wäss. oder alkoh. Alkali auf das Chlormethylat des 1-Phenyl- thyl-5-chlorpyrazols Antipyrin gebildet wird. Jetzt zeigen die Vff., 'urch alkoh. KSH analog aus diesem Chlormethylat ein *Thioanti-* oder *Thiopyrin*, $C_{10}H_{12}N_2S$, Smp. 166°, entsteht. Auf Grund dieser sowie der durch Erhitzen von Anilin oder Toluidin mit Antipyrin OCl_3 von Silberstein[3]) erhaltenen Kondensationsprodd. nehmen . an, daß dem Antipyrin die sog. Betaïnformel zukommt, d. h. in ·mel des Antipyrins würde ein Pyrazolring und ein Isoxazolring em 5 wertigen N-Atom) vereinigt sein. *Lw.*

Patein. Über einige Verbindungen des Diantipyrinmethans yrin[4]). — In Fortsetzung seiner früheren Arbeit[5]) stellte Vf. Derivate des *Methylendiantipyrins* oder *Formopyrins* dar. Setzt ılkoh. Lsg. von Formopyrin eine alkoh. Jodlsg. tropfenweise hinzu, :t das *Tetrajodformopyrin*, dessen Konstitution wahrscheinlich:



ı Kapillarrohr 135°, unl. in W., wl. in A. und Ä., leichter in Einw. von Alkali oder gefälltem Ag spaltet es sich in Formo- odmetall. Erwärmt man das Formopyrin mit *Brenzkatechin* ron 66° einige Stunden auf 100°, so entsteht eine *Verb. von* ınd *Brenzkatechin-3-sulfosäure* (daß sich gerade diese Sulfo- wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen), $H_2O)_5$ $C_6H_3 . \underset{1}{OH} . \underset{2}{OH} . \underset{3}{SO_3H_4}$, glänzende Kristalle, Smp. 260 in W. und Chlf., ziemlich l. in sd. A. von 60°. Unter ana- sbedingungen wurde bei der Wechselwirkung zwischen ıd *Hydrochinon* eine Verb. von gleichen Moll. *Formopyrin onmonosulfosäure*, Smp. 218 bis 220°, farblose Nadeln, ·en Löslichkeitsverhältnisse mit denjenigen der vorher übereinstimmen. Analog wurde eine Verb. von *Formo- ·cin-4-monosulfosäure*, farblose Kristalle, Smp. 220°, er- ıs. derjenigen mit Brenzkatechin entspricht. Es wurde ›nderen Versuch festgestellt, daß sich hier die Resorcin- › bildet. *Lw.*

—

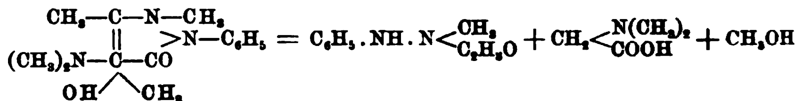
:873—2874. — [2]) Ber. 32, 2398; JB. f. 1899, S. 2205. — 113384 vom 19. Juli 1899. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 23, ı. Chim. [6] 12, 62—67. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 17, 1022;

A. A. Ferro. Kristallform des Methylendiantipyrinchlorhydrats [1]). — Vf. hat die kristallographischen Angaben des *Formopyrinchlorhydrats*, das mit dem *Methylendiantipyrinchlorhydrat*, $(C_{11}H_{11}N_2O)_2CH_2.2HCl + 3H_2O$, identisch ist, kontrolliert. Die Kristalle sind asymmetrisch. $a:b:c = 1{,}5777:1:1{,}0962, \alpha = 114^0\,52', \beta = 109^0\,15', \gamma = 89^0\,38'$. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung chlorhaltiger Derivate von Pyrazolonabkömmlingen. [D. R.-P. Nr. 114025] [2]). — $COCl_2$ und seine Polymolekularen, Perchlormethylformiat und Hexachlordimethylcarbonat verbinden sich mit Pyrazolonderivaten vom Typus des Antipyrins oder deren Homologen, wie Paratolyldimethylpyrazolon, Methylantipyrin usw., zu neuen, festen, außerordentlich reaktionsfähigen Additionsprodd. Dieselben reagieren außerordentlich lebhaft mit W. und A. Durch Einw. von A. auf die neuen Körper gelangt man in sehr glatter Weise zu den sehr wertvollen Chlorameisensäureestern. Das *Antipyrinchlorcarbonyl* scheidet sich als weißes, kristallinisches Pulver ab, wenn man zu einer Lsg. von Antipyrin in Bzl. $COCl_2$-Lsg. bringt oder $COCl_2$-Gas einleitet. Mit W. zerfällt es sofort in CO_2, salzsaures Antipyrin und HCl. Mit Alkoholen. Phenolen, sauren Phenoläthern usw. erfolgt sofort glatte Umsetzung zu Chlorameisenäthern (Chlorkohlensäureäthern) und salzsaurem Antipyrin. Die neuen *Chlorcarbonyle* sollen zur Darst. von pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden. *Oett.*

Ernst Silberstein in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Phenyldimethylpyrazolons mit primären aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 113384] [3]). — Man erhält *Kondensationsprodd. des Phenyldiäthylpyrazolons* mit primären aromatischen Aminen durch Einw. der letzteren auf Antipyrin bei Ggw. wasserentziehender Mittel, wie $POCl_3$ oder P_2O_5. Das aus *Anilin* erhaltene Prod. schm. bei 124°, das aus *p-Toluidin* bei 111°. Die neuen Prodd. sollen zur Darst. von Heilmitteln Verwendung finden. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon. [D. R.-P. Nr. 111724] [4]). — Durch Erwärmen von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamidopyrazolonmethylhydroxyd mit Alkalien erhält man Acetylphenylmethylhydrazin und Dimethylglycocoll:



Durch Erhitzen der Salze hingegen in wäss. oder alkoh. Lsg. erhält man glatt Methylalkohol und die tertiäre Base. — Nach diesem Verfahren kann das beim Verfahren des Patentes Nr. 90959 [5]) als Nebenprod. auftretende *Dimethylamidophenyldimethylpyrazolonmethyljodid* in die tertiäre Base (s. nebenstehende Formel) umgewandelt werden. *Oett.*

$(CH_3)_2N-C-CO$ / $\|\quad >N-C_6H_5$ / $CH_3.C-N-CH_3$

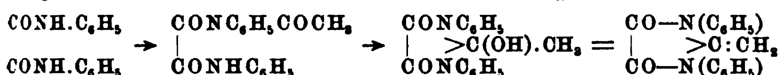
[1]) Rivista di Mineral. Padua 18, 38—43; Ref. Zeitschr. Krist. 32, 527—528. — [2]) Patentbl. 21, 1421. — [3]) Daselbst, S. 1281. — [4]) Daselbst, S. 927. — [5]) Daselbst 18, 170; vgl. JB. f. 1897, S. 2404.

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Naphtimidazolgruppe.

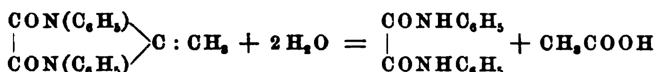
H. v. Pechmann und Otto Ansel. Über Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen[1]). — Vor einiger Zeit teilte H. v. Pechmann[2]) mit, daß Oxanilid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein *Glyoxalinderivat*, das *Vinylidenoxanilid* (I), liefert.



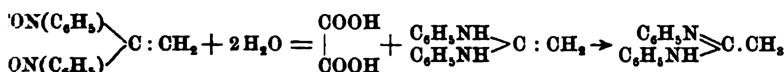
Dieselbe Verb. entsteht auch aus Glyoxim-N-phenyläther (II). Die Bildung aus Oxanilid erklärt sich durch die Reihenfolge:



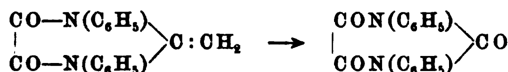
Ist diese Annahme richtig, so könnten nur solche Homologe der Essigsäure Homologe des Vinylidenoxanilids liefern, an deren α-C-At. wenigstens ein H-At. gebunden ist. Der Versuch bestätigt die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem Propion- und Isobuttersäure, nicht aber Dimethyläthylessigsäure und Benzoësäure Vinylidenverbb. liefern. Wie die Glyoxim-N-phenyläther verhalten sich die entsprechenden p-Tolylderivate und die in den Phenylgruppen substituierten Carbonsäuren des Oxanilids. Die Vinylidenverbb. können entweder eine *Anilidspaltung* eingehen nach der Gleichung:



oder eine *Amidinspaltung* nach der Rk.:



Die Anilidspaltung wird vorwiegend durch alkoh. Säuren, auch durch NH_3 und Anilin hervorgerufen, die Amidinspaltung durch alkoh. KOH. Eine Spaltung kann aber neben der anderen immer als Nebenrk. stattfinden. Oxydationsversuche, welche vom Vinylidenoxanilid zur Diphenylparabansäure:

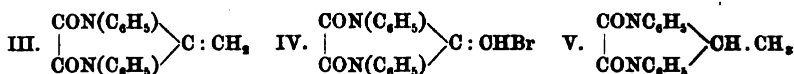


führen sollten, verliefen wenig glatt. Br liefert bei aller Vorsicht kein Additionsprod., sondern ein Substitutionsprod. Ebensowenig gelang es, Diazomethan und HNO_2 zu addieren. Dagegen gelang es, durch Reduktion in neutraler Lsg. an die Doppelbindung H_2 anzulagern. Vinylidenoxanilid liefert dabei Äthylidenoxanilid:

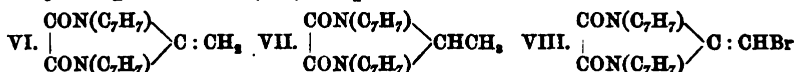


[1]) Ber. 33, 613—621. — [2]) Ber. 30, 2791 u. 2878; JB. f. 1897, S. 1385.

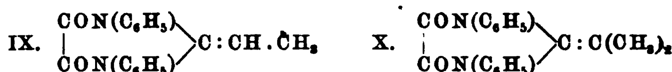
welches bei der Spaltung mit alkoh. KOH in Oxalsäure und Äthylidendiphenylamin, $\frac{C_6H_5NH}{C_6H_5NH}>CH.CH_3$, zerfällt. Es wurden folgende Verbb. erhalten: *Vinylidenoxanilid* (III) und *Bromvinylidenoxanilid* (IV) (schon früher beschrieben). *Äthylidenoxanilid* (V), Smp. 218 bis 219°.



Äthylidendiphenyldiamin, $(C_6H_5NH)_2CH.CH_3$, Smp. 51°. *Oxanilid-m-dicarbonsäureester*, $C_{20}H_{16}O_6N_2$, Smp. 194°. *Vinyliden-p-oxaltoluid* (IV), Smp. 178°. *Äthenyl-p-ditolylamidin*, $C_{18}H_{18}N_2$, Smp. 121 bis 121,5°. *Äthyliden-p-oxaltoluid* (VII), Smp. 223°.



Äthyliden-p-ditolylamin, $(C_7H_7NH)_2CH.CH_3$, Smp. 61°. *Bromvinyliden-β-oxaltoluid* (VIII), wird über 140° braun, Smp. 160°. *Bromäthenyl-p-tolylamin*, $\frac{N(C_7H_7)}{HN(C_7H_7)}>C.CH_2.Br$, Smp. 166 bis 167 (wird bei 160° braun). Sein *Pikrat* schm. bei 148°. Glyoxim-N-1,3,4-xylyläther und Essigsäureanhydrid liefern Oxalxylid, Smp. 205°.

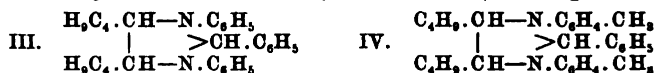


Methylvinylidenoxanilid (IX), Smp. 274 bis 275°. *Propenyldiphenylamidin*, $\frac{C_6H_5N}{C_6H_5NH}>C.C_2H_5$, Smp. 105°. *Dimethylvinylidenoxanilid* (X), Smp. 196 bis 198°. *Isobutenyldiphenylamidin*, $\frac{C_6H_5N}{C_6H_5NH}>C.CH(CH_3)_2$, Smp. 90 bis 91°. *Dimethyläthylessigsäureanhydrid*, $C_{12}H_{22}O_3$, Smp. 227 bis 228°. *Lw.*

A. Eibner und Georg Purucker. Überführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden alkylsubstituierten, A. W. Hofmannschen Äthylenbasen [1]). — Der eine der Vff. [2]) hat gefunden, daß das dimol. tertiäre Anhydrovaleraldehydanilin bei der Reduktion mit Na und absolutem *Äthylalkohol* eine bisekundäre *Base* von der Zus. $(C_4H_9-\underset{|}{C}H-NH.C_6H_5)_2$, Sdp. 300 bis 318°, liefert. Jetzt beweisen die Vff., daß diese Base ein Derivat des Äthylenanilins von A. W. von Hofmann ist und die Struktur I besitzt.

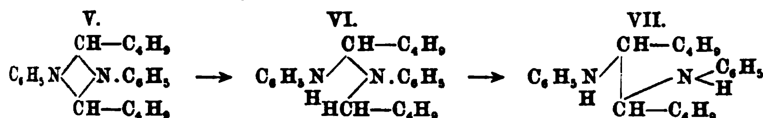


Das wurde durch die Rk. mit Äthylenbromür bestätigt, bei welcher die Base das *Piperazinderivat* (II), Smp. 121°, liefert, ebenso durch die Einw. von Benzaldehyd, wobei sich das *Glyoxalinderivat* (III), Smp. 109°, bildet.

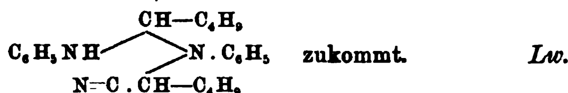


[1]) Ber. 33, 3658—3664. — [2]) Ber. 25, 2041.

Analog verhält sich die bitertiäre *Base* aus *p-Toluidin*, welche bei der Reduktion mit Na und *Äthylalkohol* ein Öl, Sdp. 270°, gab, das ein *HCl-Salz*, $C_{24}H_{36}N_2 . 2HCl$, ein *Diacetylderivat*, $C_{28}H_{40}O_2N_2$, Smp. 138°, ein *Monobenzoylprod.*, $C_{31}H_{40}ON_2$, Smp. 156°, ein *Dinitrosamin*, $C_{24}H_{34}O_2N_4$, Smp. 92°, und mit Benzaldehyd ein *Glyoxalinderivat* (IV), Smp. 154°, liefert. Die Vff. erklären den Vorgang der Reduktion der Anilverbb. des Isovaleraldehyds durch folgendes Schema:

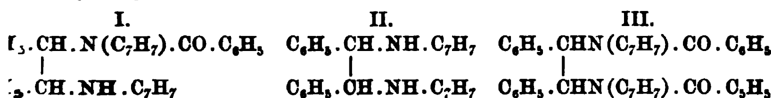


Ein Derivat der Formel VI ist, nach Ansicht der Vff., das von dem einen der Vff. schon im Jahre 1891 erhaltene Mononitril der bitertiären Base aus Anilin und Isovaleraldehyd, Smp. 126°, welches bei der Einw. von *verd.* HCN auf dieselbe entsteht und die Zus. $(C_4H_9 . CH:N . C_6H_5)_2 . HCN$ besitzt. Vff. nehmen an, daß diesem Nitril die Struktur:



zukommt. *Lw.*

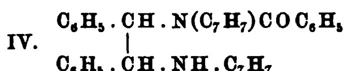
Francis R. Japp und James Moir. Die Konstitution des Amarins, seiner angeblichen Dialkyl- und Diacetylderivate und des Isoamarins [1]). — Claus und Elbs [2]) bereiteten durch Einw. von KOH auf Dialkylmaroniumhaloide Basen, welche sie als Dimethylamarin und Dibenzylmarin ansahen. Borodin [3]) hatte schon früher eine Verb. erhalten, elche er als Diäthylamarin auffaßte. Vff. wiederholten diese Versuche, nden aber, daß diese Verbb. die Zus. der Dialkylamarine und die Elemente eines H_2O-Mol. enthalten, welches aber beim Erhitzen nicht weg-ht. Sie untersuchten das sogenannte Dibenzylamarin, Smp. 139 bis 40°, und fanden, daß es in Wirklichkeit *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyl-hylendiamin* (I) ist. In den chemischen Handbüchern wird angegeben, ß das *i-Diphenyläthylendiamin (i-Stilbendiamin)*, Smp. 120 bis 121°, lches von Grossmann [4]) dargestellt wurde, und das stereoisomere *Diphenyläthylendiamin*, das von Feist [5]) erhalten wurde, identisch seien.

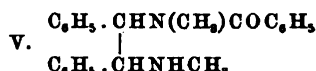


Vff. untersuchten diese beiden Basen und fanden sie total verschieden. Grund ihrer Versuche halten die Vff. die Base von Grossmann für Mesoform, um so mehr als die Feistsche isomere Verb. in die d- und rm gespalten wurde. Das Hauptresultat der vorliegenden Unter-ung ist der Nachweis, daß das *Amarin* und seine angeblichen Di-lderivate sich vom Grossmannschen i-Diphenyläthylendiamin ab-n, während das *Isoamarin* von Snape und Broocke die entsprechende ler womöglich nur [d + l]-Form ist, welche sich von Feists r-Di-

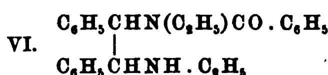
[1]) Chem. Soc. J. 77, 608—645. — [2]) Ber. 13, 1419; JB. f. 1880, S. 711. Ann. Chem. 110, 83; JB. f. 1859, S. 380. — [4]) Ber. 22, 2298; JB. f. S. 960. — [5]) Ber. 27, 214; JB. f. 1894, S. 1668.

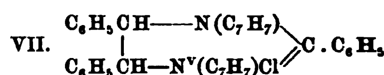
phenyläthylendiamin herleitet. Vff. bestätigten die symmetrische Struktur des von Grossmann erhaltenen s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamins (II), Smp. 153°, indem sie aus ihm die Dinitrosoverb., Smp. 223°, darstellten. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin wurde als Hauptprod. das Dibenzoylderivat (III), Smp. 268°, und in kleinerer Menge ein *Monobenzoylderivat* (IV), Smp. 139,5°, erhalten, das sich mit der von Elbs als Dibenzylamarin aufgefaßten Verb. identisch erwies. Daraus wird von den Vffn. geschlossen, daß die von Elbs als *Dimethylamarin*, Smp. 146°, bezeichnete Verb. *Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylendiamin* (V) ist, ebenso, daß das Borodinsche Diäthylamarin in Wirklichkeit das entsprechende Diäthylderivat (VI) ist.



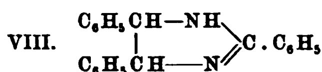


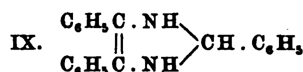
Monobenzoyl-s-dibenzyl-i-diphenylenäthylendiaminchlorhydrat verliert beim Erhitzen H_2O und liefert Dibenzylamaroniumchlorid (VII).





Analog reagiert auch das HJ-Salz des entsprechenden Dimethylderivats, welches Dimethylamaroniumjodid liefert. Das Amarin ist daher *2-Phenyl-4:5-cis-diphenyl-4:5-dihydroimidazol* (VIII) [I. cis-Modifikation (meso)]. Es erschien zuerst möglich, daß das Diacetylamarin von Bohrmann [1]) und das Dibenzoylamarin von Claus und Scherbel [2]) sich von der Diiminoformel des Amarins (IX) ableiten.

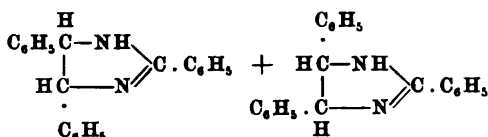




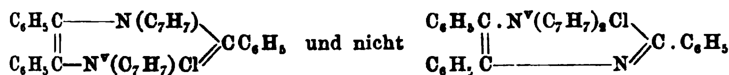
Es stellte sich aber heraus, daß die eben erwähnten Verbb. anders zusammengesetzt sind, als ihre Namen lauten. So ist das sogenannte *Dibenzoylamarin* mit dem s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin identisch, ebenso das sogenannte *Diacetylamarin* das entsprechende Acetylbenzoyl-i-diphenyläthylendiamin. Diese Verbb. entstehen nämlich beim Behandeln des Amarins mit Säurechloriden und Kochen des Prod. mit A. Dabei nehmen diese Verbb. aber ein Mol. H_2O auf unter Aufspaltung des Ringes. Wegen der cis-Position der 4:5-Phenylgruppen ist das Amarin eine Mesoverb. und kann in optisch-aktiven Formen nicht existieren. Die Monoalkylderivate aber des Amarins dürften sich in optisch-aktive Isomere spalten lassen. Bei einer trans-Stellung der 4:5-Phenylgruppen ist eine Spaltung in optisch-aktive Formen zu erwarten. Diese trans-Modifikation, das Isoamarin, läßt sich beim Erhitzen des Amarins mit Na auf 190 bis 200° leicht erhalten, ebenso durch Erhitzen des HCl-Amarins auf einige Grade über den Smp. während einer kurzen Zeit. Bei der Reduktion des Isoamarins mit Na in sd. A. wurde ein Benzylidenderivat erhalten, das bei der Spaltung mit Säuren das Feistsche r-Diphenyläthylendiamin liefert, welches sich umgekehrt in Isoamarin

[1]) J. pr. Chem. [2] 27, 298; JB. f. 1883, S. 736. — [2]) Ber. 18, 3083; JB. f. 1885, S. 948.

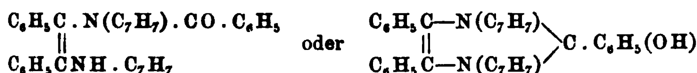
überführen läßt. *Isoamarin* ist daher die r-Form oder die [d + l]-Form des Amarins:



[II. trans-Modifikation (r-)]. Vff. wiesen nach, daß, entgegen den Angaben von Feist und Arnstein[1]), beim Erhitzen von s-Dibenzoyl-r-diphenyläthylendiamin in einem HCl-Strom sich Isoamarin bildet. Beim Kochen des Dichromats des Dibenzylamaroniumchlorids in essigsaurer Lsg. mit etwas konz. HCl entsteht *Dibenzyllophoniumchlorid*, dessen Konstitution:



wie Japp und Davidson[2]) annehmen, ist. Die von den letzteren als Dibenzyllophoniumhydroxyd bezeichnete Verb. ist nach Ansicht der Vff. entweder



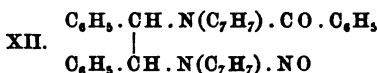
Experimenteller Teil. A. *Dibenzylderivate. Dibenzylamaroniumchlorid* (X), Smp. 49 bis 52°, wurde mit einigen Abänderungen nach der Methode von Claus und Elbs dargestellt, welche den Smp. 40 bis 75° angeben [gelegentlich wurde das *Choroplatinat des Amarinhydrochlorats*, $(C_{21}H_{18}N_2)_2$, $H_2PtCl_6 . 2\,H_2O$, mikroskopische Lamellen, erhalten, das bisher für wasserfrei galt]. Das *Dibenzylamaroniumnitrat*, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2 . NO_3$, glänzende Lamellen, Smp. 157 bis 158°. Das *Acetat*, schiefe Prismen, Smp. 134° unscharf. Das *Nitrit* und *Benzoat* sind Harze, diese wurden nicht untersucht. *Dibenzylamaroniumchloriddichromat*, $[C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2Cl]_2$ $H_2Cr_2O_7$, orangefarbige, tafelförmige Kristalle, Smp. 173°.

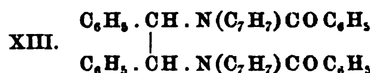


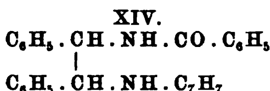
Beim Kochen einer Lsg. dieses Chromats in Eisessig mit wenig rauchender HCl findet Oxydation statt und es bildet sich *Dibenzyllophoniumchlorid* (XI), Smp. 253°, dessen *Chloroplatinat*, $[C_{21}H_{15}(C_7H_7)_2N_2Cl]_2PtCl_4$, unter dem Mikroskop die charakteristischen Zwillinge zeigt. Beim Erwärmen von Dibenzylamaroniumchlorid mit alkoh. KOH entsteht nach der Gleichung: $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2Cl + KOH = KCl + C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$ das *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, welches Claus und Elbs für Dibenzylamarin hielten. Dessen Salze: *Hydrochlorat*, $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2$ $ON_2.HCl$, farblose Prismen, Smp. 188° (nach Claus und Elbs 197 bis 199°), ll. in W. *Chloroplatinat*, $[C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2]_2 . H_2PtCl_6$, orangefarbige, mikroskopische Nadeln, Smp. 195,5° (nach Elbs 206°). *Nitrat*, dicke Prismen, Smp. 174° unter Gasentw. Erhitzt man das

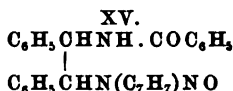
[1]) Ber. 28, 31, 3177; JB. f. 1895, S. 2275. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 33; JB. f. 1895, S. 1964.

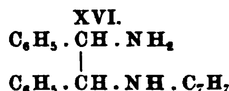
Hydrochlorat während einiger Minuten auf 220°, so verwandelt es sich in Dibenzylamaroniumchlorid. Dabei entwickelte sich ein Gas, das nach Benzylchlorid roch. Ebenso geht das Nitrat unter Entw. eines nach Nitrobenzol riechenden Gases in Dibenzylamaroniumnitrat über. Behandelt man die Verb. $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$ in Eisessiglsg. mit $NaNO_2$, so bildet sich das *Nitrosamin des Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamins* (XII), rechtwinklige Lamellen, Smp. 168°. Nimmt man bei der Darst. des Nitrosamins einen Überschuß von $NaNO_2$ und erwärmt man die Mischung, so entstehen als Nebenprodd. *Lophin* und Dibenzylamaroniumnitrat. Mit Benzoylchlorid gibt die Verb. $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$ das *s-Dibenzoyl-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XIII), mikroskopische. sechsseitige Plättchen, Smp. 268°. Durch Reduktion mit HJ geht die Verb. $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$ in *Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XIV) über, winzige Kristalle, Smp. 218,5°, gut l. in Chlf., das ein *HJ-Salz*, $C_{28}H_{26}ON_2 \cdot HJ$, Smp. 217°, *HCl-Salz*, Smp. 256 bis 258°, und ein *Nitrosamin* (XV), Smp. 246°, gibt. Daneben bildet sich bei der Reduktion noch *Benzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XVI), Smp. 90°, außerdem entstehen noch Benzyljodid, Benzoësäure, Dibenzyl und Benzylamin.



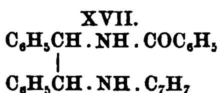


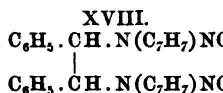


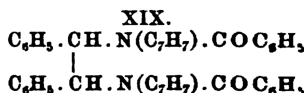


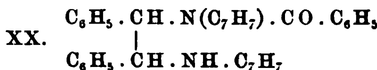


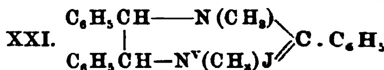
Durch Na in sd. Amylalkohol geht die Verb. $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_7ON_2$ in s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin, Smp. 150,5°, über, das mit der von Grossmann erhaltenen Verb. identisch ist. Durch Schmelzen mit KOH entsteht aus der Verb. $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$ ebenfalls das *Diamin*, Smp. 150,5°. Daneben bildete sich etwas Benzyllophin und ein Harz, aus welchem sich eine *Verb.* $C_{28}H_{24}ON_2$, prismatische Kristalle, Smp. 127 bis 128°, isolieren ließ, deren Konstitution noch nicht festgestellt worden ist. Bei der Oxydation der Verb. $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$ mit CrO_3 und HCl in Eisessiglsg. entsteht das *Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XVII), Smp. 218°. In der Mutterlauge wurde noch eine *Verb.*, Smp. 127°, aufgefunden, deren Menge nicht zur Analyse ausreichte. Beim Erhitzen der Verb. $C_{21}H_{14}(C_7H_7)_2ON_2$ für sich entstehen Lophin und Benzyllophin. Um nachzuweisen, daß das Grossmannsche s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin symmetrisch konstituiert ist, wurde das *Dinitrosoderivat* (XVIII), Smp. 233°, dargestellt. Mit Benzoylchlorid gibt das Diamin *s-Dibenzoyldibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XIX), Smp. 268°, und, schwieriger, das *Monobenzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XX), Smp. 139,5°, welches mit der von Claus und Elbs als „Dibenzylamarin" bezeichneten Verb. identisch ist. Das *Chloroplatinat* hat die Zus. $[C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$.







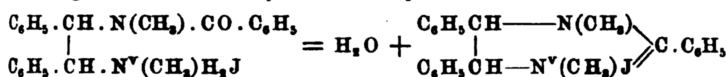




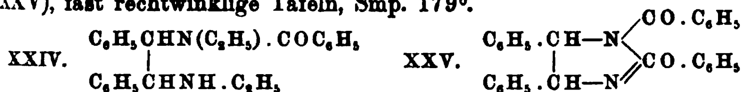
B. *Dimethylderivate.* Das *Dimethylamaroniumjodid* (XXI), glänzende Oktaëder, Smp. 247°, wurde nach dem Verfahren von Elbs dargestellt.



Durch Erwärmen dieser Verb. mit alkoh. KOH wurde das *Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylendiamin* (XXII), Smp. 145°, erhalten, welches Claus und Elbs für Dimethylamarin hielten. Sein *Chloroplatinat*, $[C_{21}H_{18}(CH_3)_2 ON_2]H_2PtCl_6$, gelbes Pulver, Smp. 183°. Das *HJ-Salz*, prismatische Kristalle, Smp. 200°. Erhitzt man das trockene HJ-Salz auf 210 bis 220°, so geht es in Dimethylamaroniumjodid über nach der Rk.



C. *Diäthylderivate.* Das *Diäthylamaroniumjodid* (XXIII) wurde, mit einigen Abänderungen, nach den Angaben von Borodin dargestellt. Glänzende Kristalle, Smp. 203° (nach Borodin 200 bis 210°). Durch Erwärmen mit alkoh. KOH wurde aus dem quaternären Jodid das *Benzoyl-s-diäthyl-i-diphenyläthylendiamin* (XXIV), Nadeln, Smp. 125°, erhalten, während Borodin diese Verb. als Diäthylamarin betrachtete und den Smp. 110 bis 115° angibt. *Benzoylamarin und die angeblichen Diacylamarine.* Aus Amarin und Benzoylchlorid entsteht das *Benzoylamarin* (XXV), fast rechtwinklige Tafeln, Smp. 179°.

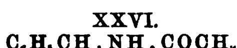


Durch wäss. A. und Säuren wird es in das s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin hydrolysiert. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf in Ä. gelöstes Amarin erhielt Bohrmann[1]) eine Verb., welche er als „Amarinbenzoylchlorid" bezeichnete, welche beim Stehen in alkoh. Lsg. in eine in A. unl. Substanz übergeht, die er als Amarin betrachtete, in dem 2 H-Att. durch Benzoyl und Äthoxyl ersetzt worden sind: $C_{21}H_{16}(C_6H_5CO)(OC_2H_5)N_2$. Vff. zeigen aber, daß diese Verb. das schon mehrfach erwähnte s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin ist. Ebenso erwies sich die von demselben Forscher als Diacetylamarin aufgefaßte Verb., Smp. 268°, als *Acetylbenzoyl-i-diphenyläthylendiamin* (XXVI), Smp. 316°. *Isoamarin.* Als beste Methode zur Darst. des Isoamarins empfehlen die Vff. das Erhitzen von wasserfrei gemachtem Amarin mit metallischem Na auf 190 is 200°. Das entstehende Na-Derivat wird dann durch Essigsäure zers. och einfacher ist das Erhitzen von HCl-Amarin auf 340° während Min., am besten in einer atm. von HCl. Die Bestimmung des Mol.-ew. ergab, daß Isoamarin isomer und nicht polymer mit dem Amarin t. Durch Reduktion des Isoamarins durch Na in kochendem A. wurde, ch der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4, das r-Diphenyläthylendiamin wonnen, welches mit dem durch Reduktion des α-Benzildioxims erltenen identisch ist, was noch durch Vergleich der Carbamate, Smp. 0 bis 133° unter Gasentw. (nach Feist Smp. 106°, was aber nicht

[1]) J. pr. Chem. [2] 27, 300; JB. f. 1883, S. 736.

richtig ist, denn da sintert das Carbamat bloß zusammen), bewiesen wurde. Vom Carbamat wurden mehrere Salze dargestellt.

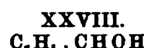
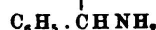
XXVI.



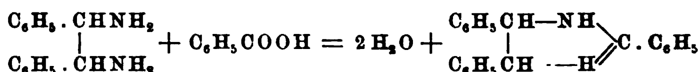

XXVII.




XXVIII.

Das *Chlorhydrat*, prismatische Nadeln, Smp. 253 bis 254° (nach Feist 248). Das *Pikrat*, mikroskopische, orangegelbe Nadeln, Smp. 220°. Das *Dibenzoylderiat* (XXVII), weißes Pulver, Smp. 286 bis 287°. Erhitzt man das Carbamat des r-Diphenyläthylendiamins mit Benzoësäure so lange, bis die CO_2 ganz weggeht, und erhöht dann die Temperatur auf 180°, bei der man sie während 15 Min. behält, so entsteht Isoamarin nach der Rk.



Aus dem i-Diphenyläthylendiamin läßt sich das Amarin auf diese Weise nicht erhalten. Vff. zeigten, daß die Angabe von Feist und Arnstein [1]), nach welcher sie beim Erhitzen von s-Dibenzoyl-r-diphenyläthylendiamin auf 260° in einem Strom von gasförmigem HCl ein anderes Isoamarin, Smp. 175°, erhalten haben, nicht richtig ist. Das auf diese Weise erhaltene Isoamarin unterscheidet sich durchaus nicht vom Isoamarin, Smp. 198°. Vff. wiederholten ferner die Versuche von Ekmann [2]) und erhielten durch Erhitzen von HCl-Hydrobenzamid auf 240° in einem Strom von HCl Isoamarinchlorhydrat. Daneben wurden noch Lophin, Tetraphenylazin, $C_{28}H_{20}N_2$, und vielleicht auch Kyaphenin erhalten. — Bei der Einw. von HNO_2 auf das Grossmannsche Diphenyläthylendiamin, Smp. 120 bis 121°, entsteht als Zwischenprod. *Isodiphenylhydroxäthylamin* (XXVIII), kurze Prismen, Smp. 125°, dessen *Chloroplatinat* bei 226° schm. Als Endprod. bildet sich *Hydrobenzoin*, das an seinem Smp. sowie am Smp. seines *Dibenzoats* erkennbar war. Ihm war etwas Isohydrobenzoin beigemengt. Man kann also die stereochemische Verwandtschaft zwischen den $\alpha\beta$-Diphenyläthylendiaminen, den $\alpha\beta$-Diphenylhydroxäthylaminen und den $\alpha\beta$-Diphenylglycolen folgendermaßen zusammenfassen. Das *r-Diphenyläthylendiamin* von Feist, Smp. 90 bis 92°, und *Isohydrobenzoin* besitzen unzweifelhaft dieselbe Konfiguration. Folglich müssen dem Grossmannschen Diphenyläthylendiamin, Smp. 120 bis 121°, und dem Hydrobenzoin die entsprechenden Mesokonfigurationen zugeschrieben werden. Was aber die Zwischenstufen, das Isodiphenylhydroxäthylamin und Diphenylhydroxäthylamin, anbetrifft, so muß ihre Struktur vorläufig als unsicher gelten. Wahrscheinlich ist die Annahme von Erlenmeyer jun., daß das Isodiphenylhydroxäthylamin das Mittelglied zwischen r-Diphenyläthylendiamin und Isohydrobenzoin sei, richtig. *Lw.*

H. Lloyd Snape. Racemische und optisch-aktive Formen des Amarins [3]). — Vf. versuchte zunächst vergebens, Isoamarin nach folgenden vier Verfahren zu erhalten: 1. durch Erhitzen von Hydrobenzamid auf

[1]) Ber. 28, 3177; JB. f. 1895, S. 2275. — [2]) Ann. Chem. 112, 151; JB. f. 1859, S. 317. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 778—788.

eine höhere Temperatur als die, bei welcher es sich in Amarin verwandelt; 2. durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Hydrobenzamid in zugeschmolzenen Röhren auf 120° bei Ggw. einer geringen Menge von KCN; 3. durch die Einw. von NH_3 auf Benzaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von KCN; 4. durch die Einw. von NH_3 auf Benzaldehyd und Benzoin in alkoh. Lsg. Er stellte es schließlich dar, nach dem Verfahren von Japp und Moir[1]), durch Erhitzen von Amarin mit Na. Um nachzuweisen, daß Isoamarin bloß eine NH-Gruppe besitzt, wurde versucht, eine NO-Verb. darzustellen. Das gelang aber nicht. Zwar wurde eine weiße, kristallinische Substanz erhalten, die aber offenbar ein Gemisch der NO-Verb. mit dem Nitrit und Nitrat der Base war. Ebensowenig konnten reine Methyl- und Äthylderivate erhalten werden. Durch Einw. von Acetylchlorid wurde eine sehr geringe Menge des *Acetylderivats*, gut ausgebildete, sechsseitige Prismen, Smp. 144 bis 145°, erhalten. HNO_3 wirkt zweifellos auf das Isoamarin ein, ein homogenes Prod. konnte aber nicht erhalten werden. — Vf. beschreibt nun die Versuche, welche ihn dazu führten, die Annahme von Japp und Moir (vgl. vorstehendes Referat) zu bestätigen, wonach *Amarin* das cis-(meso-)Diphenylderivat und das *Isoamarin* die trans-(racemische) Form ist. Durch Weinsäure wurde das Isoamarin in d- und l-Komponenten gespalten. Die *Tartrate* haben die Zus. $C_{21}H_{18}N_2 . C_4H_6O_6 . 2 H_2O$. Das Rotationsvermögen des *d-Tartrats* ist im 90%igen A. bei 13° je nach der Reinheit des Materials $[\alpha]_D + 94{,}44°$ ($c = 1{,}65$) und $[\alpha]_D + 95{,}62°$ ($c = 1{,}56$), des *l-Tartrats* $[\alpha]_D - 71{,}94°$ ($c = 4{,}01$) und $[\alpha]_D - 65{,}03°$ ($c = 3{,}71$). Erhitzt man die Tartrate langsam auf 100°, so ändert sich das l-Tartrat schon tief unter 100°, was beim d-Isomeren nicht der Fall ist. Erhitzt man die wasserfreien Anhydride weiter, so verhalten sich beide Isomeren gleichmäßig: bei 180° sintern sie zusammen, bei 186° verwandeln sie sich in eine zähe Masse und zers. sich unter Gasentw. bei 187°. Bei der Bestimmung des Rotationsvermögens der freien Basen wurden folgende Zahlen gefunden. In 90%igem A. die d-Base $[\alpha]_D + 42{,}44°$ ($c = 1{,}08$); $+ 46{,}61°$ ($c = 1{,}43$); $+ 55{,}00$ ($c = 1{,}50$), aber nach 3 Stdn. $+ 41{,}66°$; die l-Base $[\alpha]_D - 67{,}11°$ ($c = 1{,}49$), aber nach mehreren Stunden $- 28{,}94°$; 31,77° ($c = 1{,}39$), aber nach mehreren Stunden praktisch unverändert. In Äthylacetatlsg. wurden die Zahlen gefunden: d-Base $[\alpha]_D = 62{,}02°$ ($c = 4{,}81$), nach 4 Stdn. praktisch unverändert; l-Base $[\alpha]_D - 50{,}03$ ($c = 4{,}93$), nach 7 Stdn. konstant $- 58{,}65°$; $- 48{,}33°$ ($c = 4{,}88$), nach $6^1/_6$ Stdn. konstant 61,30°. Mithin ist das Rotationsvermögen der Basen in diesem Lösungsmittel praktisch, nach dem Konstantwerden, dasselbe. Daraus folgt, daß das Isoamarin die racemische Form oder ein d-l-Gemisch der beiden Isomeren ist. Es wurde ferner gefunden, daß eine gesättigte Lsg. des Isoamarins bei 14° in 90%igem A. 1,24 Proz. der Base enthält, während gesättigte Lsgg. die d- und l-Base, 3,01 Proz. bzw. 3,05 Proz., enthielten. Der Smp. des Isoamarins ist 198°, der der d-Base 175 bis 176°, der der l-Base 174 bis 175°. Das spez. Gew. des Isoamarins ist 1,16, das der optisch-aktiven Basen 1,12. Die Kristallform des Isoamarins ist orthorhombisch, sphenoidalhemiëdrisch. Beim Vermischen von konz. Lsgg. der d- und l-Base in 90%igem A. wurde Isoamarin erhalten. Lsgg. von

[1]) Chem. Soc. J. 77, 637; dieser JB., S. 1491.

d- und l-Isoamarin in A. wurden während mehrerer Stunden auf 100°, 160° und 200° erhitzt, ohne dabei aber racemisiert zu werden. *Lw.*

Francis R. Japp und James Moir. Isoamarin [1]). — In einer früheren Mitteilung [2]) zeigten die Vff., daß sowohl das gewöhnliche *Amarin* als das *Isoamarin* von Snape und Broocke, Smp. 198°, dieselbe Struktur,

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{-}NH \\ | \\ C_6H_5CH{-\!\!-}N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6N_5,$$

besitzen und sich nur durch ihre Konfiguration unterscheiden: das erstere ist die Meso-, das letztere die racemische Form. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch Erhitzen von r-Diphenyläthylendiamin mit Benzoësäure und Spaltung in die enantiomorphen Isomeren durch Snape [3]) bewiesen. Feist und Arnstein [4]) jedoch behaupten, daß sie beim Erhitzen von s-Dibenzoyl-r-Diphenyläthylendiamin in einem Strom von gasförmigem HCl ein Isoamarin, Smp. 175°, erhalten haben, dessen Struktur mit der des vorhin erwähnten identisch ist. Da eine dritte Konfiguration — abgesehen von den getrennten enantiomorphen Formen, von denen hier keine Rede sein kann — der Theorie widerspricht, so beschlossen die Vff., diese Verb. noch einmal zu untersuchen. Sie fanden nun, daß die Verb. nicht bei 175°, sondern bei 198° schm. und daß sie in jeder Beziehung identisch mit dem Isoamarin von Snape und Broocke ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Lw.*

A. Gallinek. Über Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure [5]). — Meldola und Streatfield [6]) führten das Dinitroacet-α-naphtalid durch Reduktion in die Anhydrobase, das *α_2-Amido-μ-methyl-$\alpha_1\beta_1$-naphtimidazol*, $NH_2 . C_{10}H_5 <\!{}^{NH}_{N}\!\!> CCH_3$, über, beschrieben aber die Base als so unbeständig, daß ihre Abscheidung nicht gelingen wollte. Vf. fand dagegen, daß, wenn man vom gründlich gereinigten, z. B. mit Eisessig anhaltend gewaschenen Dinitroacetnaphtalid ausgeht, die Base in sehr stabilem Zustande erhalten wird und sowohl selbst als in Form ihres Sulfats kristallisiert erhalten werden kann. Beim Sulfieren geht die Base in eine Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure über. Merkwürdigerweise verhalten sich sowohl die Base als ihre Sulfosäure nicht wie Amidonaphtalinverbb. mit dem einen Auxochrom der NH_2-Gruppe, sondern wie gewisse Amidonaphtolverbb., was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, daß die NH-Gruppe im Imidazolkern, ähnlich der OH-Gruppe in den Amidonaphtolverbb., als zweites Auxochrom fungiert. Bei der Kuppelung mit Tetrazoverbb. geben sie nicht rote Töne, sondern schwarze und tiefblaue Nuancen. Die *Sulfosäure* des Amidomethylnaphtimidazols entspricht der Zus. $SO_3H.(NH_2).C_{10}H_4 <\!{}^{NH}_{N}\!\!> CCH_3 + H_2O$. Es wurden von ihr die folgenden Salze dargestellt: *Ca-Salz* in einer schwer l. und ll. Modifikation, die ineinander übergehen, *Na-* und *Ba-Salz*. Beim Diazotieren gibt die Sulfosäure eine Diazoverb., welche beim Verkochen mit verd. H_2SO_4 in eine *Oxysulfosäure* übergeht, die mit Tetrazoverbb.

---

[1]) Chem. News 81, 81—82. — [2]) Proc. 1899, S. 211; JB. f. 1899, S. 2225. — [3]) Proc. 1899, S. 228; JB. f. 1899, S. 2228. — [4]) Ber. 28, 3177; JB. f. 1895, S. 2275. — [5]) Ber. 33, 2315—2317. — [6]) Chem. Soc. J. 51, 691; JB. f. 1887, S. 939.

ebenfalls blaue Farbstoffe liefert. Auch aus dem μ-Phenylhomologen der Meldola-Streatfieldschen Base, welche durch Reduktion des Benzoyldinitro-α-naphtalids erhalten wird, entsteht eine Sulfosäure, die blaue Farbstoffe gibt. In der Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure befindet sich die SO_3H-Gruppe vermutlich in β_3 oder β_4, NH_2 in α_2. *Lw.*

Raphael Meldola und Frederick William Streatfield. Notiz über Gallineks Amidomethylnaphtimidazol[1]). — Gallinek[2]) veröffentlichte soeben eine Arbeit über eine Sulfosäure einer Anhydrobase, welche durch Reduktion von Dinitro-α-acetnaphtalid erhalten wird. Gallinek glaubt, daß diese Base dieselbe ist, welche die Vff. früher[3]) beschrieben haben, und nimmt an, daß es ihnen deswegen nicht gelungen ist, die Base in freiem Zustande zu isolieren, weil sie als Ausgangsmaterial unreines Dinitro-α-acetnaphtalid hatten. Vff. teilen nun mit, daß sich Gallinek irrt und daß seine Base nicht identisch, sondern isomer mit derjenigen der Vff. ist. Gallinek teilt nicht mit, was für ein Reduktionsmittel er verwendet hat, aber es scheint fast sicher, daß er die Base von Markfeldt[4]) in der Hand gehabt hat, der die von ihm erhaltene Verb. ebenfalls für identisch mit der der Vff. hielt. Daß sie mit ihr isomer ist, wurde erst vor kurzem bekannt und die Eigenschaften der Markfeldtschen Base wurden durch Meldola und Eynon[5]) näher charakterisiert. Vff. untersuchen jetzt weiter die Ursache der Isomerie. *Lw.*

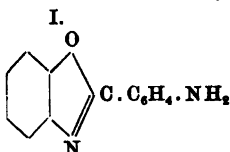
A. Gallinek in Herrschaft Krysanowitz, Post Zawisna, O.-S. Verfahren zur Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser mit substituierten Amidonaphtimidazolen. [D. R.-P. Nr. 112713][6]). — Durch Kuppeln von *α_2-Amido-μ-methyl-$\alpha_1\beta_1$-naphtimidazol*, $NH_2 . C_{10}H_5<^{NH}_{NH}>C . CH_3$, sowie dessen Homologen oder der Amidoalphylnaphtylimidazole mit Tetrazoverbb. erhält man schwarze, sehr schwer l. oder unl. Farbstoffe. Dieselben müssen jedoch zum Zwecke der Färbung direkt auf der Faser erzeugt werden. Zu dem Behufe wird die Lsg. des schwefelsauren Salzes der erwähnten Basen in schwach erwärmter Natronlauge auf die Baumwolle geklotzt; nach dem Trocknen bedruckt man das Gewebe mit den verd. Tetrazoverbb. Das erhaltene Schwarz ist schön, völlig seife-, säure- und chlorecht. *Oett.*

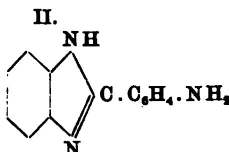
Oxazol- und Thiazolgruppe.

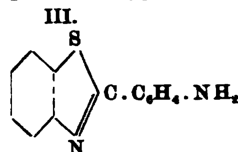
O. Kym. Zur Kenntnis einiger Benzazole und deren Farbstoffderivate[7]). — Vf. hat früher[8]) verschiedene Benzazole dargestellt, um festzustellen, welchen Einfluß die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen auf die Farbe und die Affinität ihrer Kuppelungsprodd. zur Baumwollfaser ausübt. Jetzt beschreibt der Vf. einige Glieder dieser Reihe, welche dargestellt wurden, um ein lückenloses Vergleichsmaterial zu gewinnen. Es wurden noch die folgenden Verbb. erhalten. *p-Nitrobenzoësäure-o-Nitrophenylester*, $C_6H_4(NO_2).O.CO.C_6H_4.NO_2$, Smp. 139 bis

[1]) Chem. News 82, 265. — [2]) Ber. 33, 2315; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Trans. 1887, S. 691; JB. f. 1887, S. 939. — [4]) Ber. 31, 1174. — [5]) Trans. 1900, S. 1159. — [6]) Patentbl. 21, 1108. — [7]) Ber. 33, 2847—2851. — [8]) Ber. 32, 3532; JB. f. 1899, S. 2245.

140°, und aus ihm durch vorsichtige Reduktion das *α-p-Amidophenylbenzoxazol* (I), Smp. 173 bis 174°. *p-Nitrobenzoyl-o-Nitranilin*, $C_6H_4(NO_2).NH.CO.C_6H_4.NO_2$, Smp. 219 bis 220°, und aus ihm durch Reduktion *α-p-Amidophenylbenzimidazol* (II), Smp. 235 bis 236°. Auf die Gewinnung des *α-p-Amidophenylbenzthiazols* (III) wurde verzichtet, weil die Ausbeuten sehr gering waren. Sämtliche Amidobenzazole wurden diazotiert und mit β-Naphtoldisulfosäure und α-Naphtol gekuppelt.

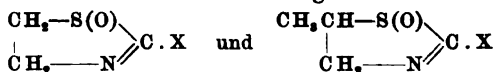






Es ergab sich, daß die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen nicht von wesentlichem Einfluß auf die Affinität ihrer Kuppelungsprodd. zur Baumwollfaser ist. Immerhin färben die im α-Phenylkern gekuppelten Farbstoffe Baumwolle etwas intensiver an als ihre Isomeren. Eine am α-Phenylkern haftende Azogruppe erzeugt in ihren Farbstoffderivaten tiefere, blaustichigere Farbentöne als eine am Benzazolkern haftende. Befindet sich je eine Azogruppe sowohl im α-Phenylkern als auch im Benzazolkern, so vertieft sich der Farbenton ganz außerordentlich und es steigt auch die Affinität zur Baumwollfaser im selben Maße. *Lw.*

Fritz Saulmann. Über einige Thiazoline und Oxazoline [1]). — Vf. stellte, unter Benutzung der von S. Gabriel [2]) angegebenen Methoden, von der α- bzw. β-Naphtoësäure und von der p-Brombenzoësäure ausgehend, Thiazoline bzw. Oxazoline der allgemeinen Formeln:



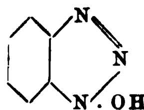
dar, wo $X = \alpha.C_{10}H_7$, $\beta.C_{10}H_7$ oder $Br.C_6H_4$ bedeutet. I. *Thiazoline.* Aus *β-Naphtoësäurethiamid* und Äthylenbromid entsteht beim längeren Kochen das HBr-Salz des *β-Naphtylthiazolins*, $C_2H_4<{}^{S}_{N}\geqslant C.C_{10}H_7$, aus dem durch NH_3 die freie Base, Smp. 80°, gebildet wird. Man kann es auch aus Naphtoësäurethiamid und Bromäthylaminbromhydrat erhalten. Seine Salze: *Hydrobromat*, $C_{13}H_{12}SNBr$, Smp. 213°, und *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{11}SN)_2H_2PtCl_6$, Smp. 218°. — Aus α-Naphtoësäurethiamid und Äthylenbromid bildet sich das *α-Naphtylthiazolin*, $C_2H_4<{}^{S}_{N}>C.C_{10}H_7$, ölige Schmiere, deren *Pikrat*, $C_{13}H_{11}NS.C_6H_3N_3O_7$, Smp. 162° hat. — Aus α-Naphtoësäurethiamid und β-Brompropylaminbromhydrat entsteht das *α-Naphtyl-β-methylthiazolin*, $\begin{matrix}CH_3CH-S\\ |\\ CH_2-N\end{matrix}\geqslant C.C_{10}H_7$, Öl, das als *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$, charakterisiert wurde. — Aus β-Naphtoësäurethiamid und Trimethylenchlorobromid bildet sich das *β-Naphtylpenthiazolin*, $CH_2<{}^{CH_2-S}_{CH_2-N}\geqslant C.C_{10}H_7$, Smp. 82°, das ein *Pikrat*, $C_{20}H_{16}$

[1]) Ber. **33**, 2634—2639. — [2]) Ber. **24**, 783; JB. f. 1891, S. 828; Ber. **29**, 2609; JB. f. 1896, S. 1712.

SN_4O_7, Smp. 169°, und ein *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{13}SN)_2H_2PtCl_6$, liefert. Aus α-Naphtoësäurethiamid und Trimethylenchlorobromid entsteht das *α-Naphtylpenthiazolin*, $C_3H_6<^{S}_{N}>C.C_{10}H_7$, Smp. 103°, welches ein *HCl-Salz*, $C_{14}H_{13}SN.HCl$, Smp. 260° unter Dunkelfärbung, und ein *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{13}SN)_2H_2PtCl_6$, gibt. — Aus p-Brombenzoënitril und alkoh. NH_4SH bildet sich beim Kochen *p-Brombenzoësäurethiamid*, Br $.C_6H_4.CS.NH_2$, Smp. 145°. Aus p-Brombenzoësäurethiamid und Äthylenbromid entsteht beim Kochen das *p-Bromphenylthiazolin*, $C_2H_4<^{N}_{S}>C$ $.C_6H_4Br$, Smp. 88°. Es liefert ein *Pikrat*, $C_{15}H_{11}SN_4O_7Br$, Smp. 202°, und ein *Chloroplatinat*, $(C_9H_8SNBr)_2H_2PtCl_6$, Smp. 217° unter Zers. Beim Erhitzen von p-Brombenzoësäurethiamid mit β-Brompropylamin entsteht das *p-Bromphenyl-β-methylthiazolin*, $C_3H_6<^{N}_{S}>C.C_6H_4Br$, das ein *Pikrat*, $C_{16}H_{13}SN_4O_7Br$, Smp. 182°, und ein *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{10}SNBr)_2H_2PtCl_6$, liefert. II. *Oxazoline.* Bromäthylaminbromhydrat und β-Naphtoësäurechlorid liefern das *β-Naphtoësäurebromäthylamid*, $C_{10}H_7$ $.CO.NH.C_2H_4Br$, Smp. 152°, welches beim Umschütteln mit alkoh. KOH in das *β-Naphtyloxazolin*, $C_2H_4<^{O}_{N}>C.C_{10}H_7$, schmierige Masse, übergeht. Letzteres liefert ein *Bichromat*, $(C_{13}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$. — Das *α-Naphtoësäurebromäthylamid*, $C_{10}H_7.CO.NH.C_2H_4Br$, Smp. 97°, bildet sich analog der β-Verb. Es verwandelt sich, analog der β-Verb., in *α-Naphtyloxazolin*, $C_{13}H_{11}NO$, Smp. 50°, das ein *Bichromat*, $(C_{13}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$, und *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, liefert. — Aus β-Brompropylaminbromhydrat und β-Naphtoësäurechlorid entsteht das *β-Naphtoësäure-β-brompropylamid*, $C_{10}H_7.CO.NH.C_3H_6.Br$. Durch alkoh. KOH verwandelt es sich in *β-Naphtyl-β-Methyloxazolin*, $C_3H_6<^{O}_{N}>C$ $.C_{10}H_7$, rötliche Schmiere, die ein *Pikrat*, $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, Smp. 197°, und ein *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, Smp. 209°, gibt. Analog der β-Verb. wurde das *α-Naphtoësäure-β-brompropylamid*, $C_{14}H_{14}NOBr$, Smp. 100°, dargestellt, das in ein flüssiges *α-Naphtyl-β-methyloxazolin* verwandelt wurde. Letzteres gibt ein *Pikrat*, $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, Smp. 170°, und ein *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, Smp. 197°. *Lw.*

Triazol-, Thiodiazolgruppen.

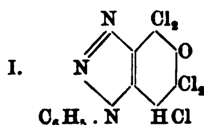
Th. Zincke und Ph. Schwarz. Über Azimidole [1]). — Zincke hat schon früher [2]), ebenso wie Nietzki und Braunschweig [3]), festgestellt, daß o-Nitrohydrazine beim Behandeln mit Alkali unter Wasserabspaltung Verbb. vom Säuretypus liefern, die sie *Azimidole* nennen und denen sie nebenstehende Formel zuweisen. Die Azimidole sind hiernach Stickstoffoxyderivate der Azimide, sie lassen sich

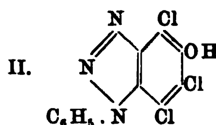


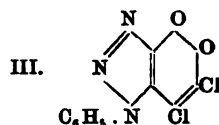
[1]) Ann. Chem. 311, 329—340. — [2]) Ber. 28, 329; JB. f. 1895, S. 2597. — [3]) Ber. 27, 3381; JB. f. 1894, S. 2000.

in der Tat in Azimidoverbb. überführen. Untersucht wurden das *Benzazimidol* und das *Toluolazimidol* aus *1, 3, 4-Nitrotolylhydrazin.* Diese beiden sind starke Säuren, die beim Kochen Rohrzucker leicht invertieren. Benzolazimidol gibt bei der Reduktion (mit JH) Azimidobenzol in Form seines Polyjodids und mit $KMnO_4$ wie letzteres *Azimidoäthylendicarbonsäure*, $N\langle\begin{matrix} N\text{———}C\text{–}COOH \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ N\text{–}OH\text{–}C\text{–}COOH \end{matrix}$, deren Überführung in das einfache Azimidol, $C_2H_3N_3O$, nicht gelang. — Experimenteller Teil. *Benzolazimidol.* o-Nitrophenylhydrazin oder dessen HCl-Salz wird mit wenig H_2O und 25 Proz. KOH bis zur Lsg. versetzt. Die rote Lsg. wird dann angesäuert. $C_6H_5N_3O$, Smp. 157°. *Pb-Salz*, farblose Blättchen (aus W.). *Ag-Salz* amorph. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Benzolazimidol entsteht wahrscheinlich das *Chlorid*, $C_6H_4N_3Cl$; durch Einw. von Cl wurden Chlorierungsprodd. erhalten, deren Formel nicht genau festgestellt werden konnte. Zur Überführung in die *Azimidoäthylendicarbonsäure* wurde das Benzolazimidol in verd. KOH-Lsg mit $KMnO_4$ oxydiert, überschüssiges $KMnO_4$ entfernt, MnO_2 abfiltriert, mit NO_3H angesäuert und die Säure mit NO_3Ag ausgefällt; aus dem Ag-Salz wurde die Säure durch HCl abgeschieden. $C_4H_3O_5N_3 + 2H_2O$, Smp. 92°, $C_4H_3O_5N_3$, Smp. 150°. Ba-Salz. Primäres K-Salz, $C_4H_2O_5N_3K + H_2O$. Sekundäres Ag-Salz, $C_4HO_5N_3Ag_2 + H_2O$. Sekundäres NH_4-Salz, $C_4H_9N_5O_5$. *Toluolazimidol* aus 1, 3, 4-Nitrotolylhydrazin durch Alkali, $C_7H_7ON_3$, Smp. 176°. Ag-Salz amorph, Pb-Salz kristallisiert aus W. *Schm.*

Th. Zincke und E. Petermann. Über Ketochloride und Chinone des Phenylazimidobenzols [1]). — Vff. gingen von dem Phenylazimidonitrobenzol (aus o p-Dinitrochlorbenzol) aus, welches durch Reduktion und nachherige Chlorierung des entstandenen Phenylazimidoamidobenzols das *Phenylazimidopentachlorketotetrahydrobenzol* (I) gibt.

I. 

II. 

III. 

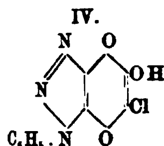
Dieses liefert durch HCl-Abspaltung *Phenylazimidotetrachlortetradihydrobenzol* und geht durch Reduktion in *Phenylazimidotrichlorphenol* (II) über; durch Behandeln mit Cl wird II wieder in das Tetrachlorketochlorid verwandelt; durch Reduktion von I entsteht ein Gemisch von II und *Phenylazimidodichlorphenol.* Phenylazimidotrichlorphenol und das Tetrachlorketochlorid liefern bei der Oxydation *Phenylazimidodichlor-o-chinon* (III), das mit o-Phenylendiamin unter Azinbildung, mit Anilin unter Diphenylaminbildung reagiert; durch Einw. von Sodalsg. bildet sich *Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon* (IV). Letzteres liefert mit NO_3H *Phenylazimidotetraketotetrahydrobenzol*, das durch Sodalsg. in Phenylazimidodioxy-p-chinon übergeht. Das Tetraketon reagiert mit o-Phenylendiamin unter Diazinbildung, der Körper IV unter Eurhodolbildung. Der Körper IV gibt mit Cl *Phenylazimidodichlortriketotetrahydrobenzol*, das beim Behandeln mit Na_2CO_3 unter H_2O-Aufnahme in

---

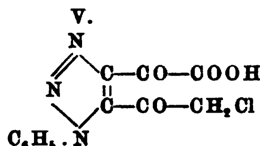
[1]) Ann. Chem. **313**, 251—298.

die Säure V übergeht; durch Oxydation entsteht aus dieser α-δ-Diketomonocarbonsäure die *Phenylazimidoäthylendicarbonsäure* von Michael[1]). Der Körper I liefert mit NaOH und $Ca<^{OCl}_{Cl}$ eine *Monocarbonsäure*, $C_6H_2O_2Cl_4:N_3C_6H_5$, die unter CO_2-Abspaltung in *n-Phenylimido-1,2-diazol-3-dichlormethyl-4-dichloräthylen* übergeht (VI).

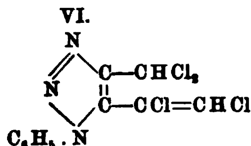
IV.



V.



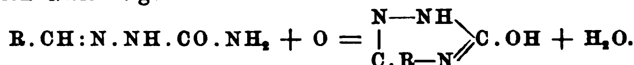
VI.



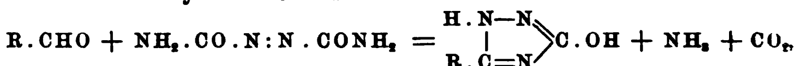
Letzteres liefert wie obige Säure mit $KMnO_4$ Phenylazimidoäthylendicarbonsäure, die auch bei der Einwirkung von alkalischer Ca(OCl)Cl-Lsg. auf das Tetrachlorketochlorid, auf Körper III, auf IV, II und auf Phenylazimidodichlortriketotetrahydrobenzol entsteht. Die Phenylazimidoäthylendicarbonsäure gibt beim Erhitzen *n-Phenylimino-1,2-diazol*. Experimenteller Teil. *2-Amido-4-nitrodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, Smp. 122 bis 123°. *Acetylverb.*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, Smp. 173 bis 174°. *Phenylazimidonitrobenzol*, $C_{12}H_8O_2N_4$, Smp. 167°. *Phenylazimidoamidobenzol*, $C_{12}H_{10}N_4$, Smp. 159°. *Acetylverb.*, $C_{14}H_{12}ON_4$, Smp. oberhalb 250°. *Phenylazimidopentachlorketotetrahydrobenzol*, $C_{12}H_6ON_3Cl_5$, Smp. 128 bis 129°. *Phenylazimidotetrachlorketodihydrobenzol*, $C_{12}H_5ON_3Cl_4$, Smp. 173 bis 174°. *Phenylazimidodichlorphenol*, $C_{12}H_7N_3OCl_2$, Smp. 177 bis 178°. *Phenylazimidotrichlorphenol*, $C_{12}H_6OCl_3N_3$, Smp. 227° unter Zers. *Acetylverb.*, $C_{14}H_8O_2N_3Cl_3$, Smp. 128°. *Phenylazimidodichlor-o-chinon*, $C_{12}H_5O_2N_3Cl_2$, Smp. 210° unter Zers. *Phenylazimidoanilidodichloroxychinon*, $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl + C_6H_5NH_2$, Smp. zwischen 130 und 140° unter Zers. *Azin des Phenylazimidodichlor-o-chinons*, $C_{18}H_9N_5Cl_2$, Smp. oberhalb 250°. *Phenylazimidodichlorbrenzkatechin*, $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2$, Smp. 217° unter Zers. *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2$, Smp. 187°. *Phenylazimidomonochlorbrenzkatechin*, $C_{12}H_8O_2N_3Cl$, Smp. 213 bis 214° unter Zers. *Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon*, $C_{12}H_6O_3N_3Cl$, Smp. 223° unter Zers. *Monoacetylverb.*, $C_{14}H_8O_4N_3Cl$, Smp. 135 bis 136°. *Anilinverb.*, $C_{18}H_{13}O_3N_4Cl$, Smp. 180° unter Zers. *Eurhodolverb.*, $C_{18}H_{10}ON_5Cl$, zers. sich über 200°. *Phenylazimidotetraketotetrahydrobenzol*, $C_{12}H_5O_4N_3 \cdot 2H_2O$, Smp. 175° unter Zers. *Diazin des Tetraketons*, $C_{24}H_{13}N_7$, Smp. über 260°. — *Phenylazimidodioxy-p-chinon*, $C_{12}H_7O_4N_3 \cdot H_2O$, Smp. etwa 254° unter Zers. *Phenylazimidodichlortriketotetrahydrobenzol*, $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2$, Smp. 150 bis 151° unter Zers. *Zugehöriges Azin*, $C_{18}H_9ON_5Cl_2$, Smp. 238° unter Zers. *Monocarbonsäure*, $C_6H_2Cl_4O_2 : N_3C_6H_5 = C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$, Smp. 148°. *Methylester*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_4$, Smp. 124°. *Phenylazimidoäthylendicarbonsäure*, $C_{10}H_7O_4N_3$, Smp. 147 bis 148° unter Zers. *Dimethylester*, $C_{12}H_{11}O_4N_3$, Smp. 127°. *n-Phenylimino-1, 2-diazol-3-dichlormethyl-4-dichloräthylen*, $C_{11}H_7N_3Cl_4$, Smp. 95 bis 96°. *αδ-Diketomonocarbonsäure*, $C_6H_5N_3 : C_6H_2O_4Cl_2 = C_{12}H_7O_4N_3Cl_2$, Smp. 130° unter Zers. *Zugehöriges Dihydrazon*, $C_{24}H_{18}O_2N_7Cl$, zers. sich oberhalb 110°. *Schm.*

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 94; JB. f. 1893, S. 1921.

George Young und Ernest Witham. C-Derivate des Hydroxytriazols [1]). — Vff. beschreiben zwei Methoden zur Darst. dieser Verbb. Die eine besteht in der Oxydation von *Semicarbazonen* nach der allgemeinen Gleichung:



Es wurden solche Substanzen verwendet, bei denen $R = C_6H_5$, $m\text{-}NO_2C_6H_4^{\cdot}$, $C_6H_5.CH{=}CH^{\cdot}$. Die andere Methode beruht auf der Kondensation aromatischer Aldehyde mit Azodicarbamid:



analog der Einw. von Benzaldehyd auf Phenylazocarbamid [2]). Dabei wird die Carbamidgruppe freiwillig abgespalten. Wenn bei beiden Methoden R dieselbe Gruppe bedeutet, so erhält man nicht, wie erwartet, isomere, sondern in beiden Fällen wahrscheinlich identische Hydroxytriazole. Die Prodd. haben die allgemeinen Eigenschaften der Hydroxytriazole; als schwache Säuren sind sie leicht l. in Alkali mit roter Farbe, als schwache Basen l. in konz. Mineralsäuren. *c-Phenylhydroxytriazol*, $C_8H_7ON_3$, aus *Benzalsemicarbazon* durch $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. unter Druck bei 125 bis 130°. Weiße kristallinische Schuppen, Smp. 321 bis 322°. ll. in heißem A. Gibt ein *Mono-* und ein *Di-Silbersalz*, $C_8H_6ON_3Ag$ und $C_8H_5ON_3Ag_2$, weiße Niederschläge. — *Monoacetylderivat*, $C_{10}H_9O_2N_3$, flache, glänzende, farblose Nadeln, Smp. 248°, ll. in A., wl. in Ä. — Dasselbe *Phenylhydroxytriazol* wurde erhalten durch Erhitzen von Azodicarbamid und Benzaldehyd mit $FeCl_3$ und A. in einer geschlossenen Röhre auf 130°. Smp. 321 bis 322°. Dargestellt: Die beiden Silbersalze und Acetylverb. *c-m-Nitrophenylhydroxytriazol*, $C_8H_6O_3N_4$, aus m-Nitrobenzalsemicarbazon einerseits, aus m-Nitrobenzaldehyd und Azodicarbamid andererseits, Smp. 304°, kleine gelbe Klümpchen aus verd. A., mikroskopische Tafeln oder Nadeln aus Eisessig; l. in heißem A., unl. in W., Ä., Bzl. — *Ag-Salze*, $C_8H_5O_3N_4Ag$, goldgelb, und $C_8H_4O_3N_4Ag_2$ hellgelb. *Monoacetylderivat*, $C_{10}H_8O_4N_4$, Smp. 261 bis 262°, gelbes, kristallinisches Pulver. — *C-Styrenylhydroxytriazol*, aus Cinnamalsemicarbazon durch Oxydation. — *Cinnamalsemicarbazon* (nach Thiele [3]), $C_{10}H_{11}ON_3$, Smp. 215 bis 216°, gelbliche, glänzende Tafeln aus heißem W., ll. in w. A., wl. in kaltem A. oder Ä. — *C-Styrenylhydroxyltriazol*, $C_{10}H_9ON_3$, Smp. 311 bis 312°, ll. in A., sehr schwer l. in Bzl., unl. in W., Ä., P.Ä. — *Ag-Salze*, $C_{10}H_8ON_3Ag$, gelblich, und $C_{10}H_7ON_3Ag_2$ tiefer gelb; *Monoacetylverb.*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, Smp. 241 bis 242°, kleine, weiße Nadeln; ll. in A., wl. in kochendem Ä., fast unl. in sd. P.Ä. *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, Smp. 137 bis 138°, farblose Klümpchen aus W., P.Ä., kleine Nadeln aus verd. A.; ll. in A. oder kochendem Ä., l. in kaltem Ä. oder sd. P.Ä. *Schm.*

Hans Rupe und Hans Labhardt. Eine neue Synthese von Phenyloxytriazolen [4]). — Läßt man auf *β*-Acidylphenylhydrazine Harnstoff-

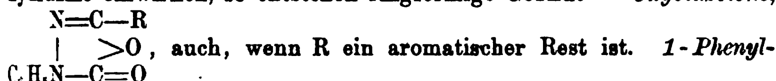
---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 224—231. — [2]) Young und Annable, Trans. (1897) 71, 201; JB. f. 1897, S. 2446. — [3]) Ann. Chem. 283, 25; JB. f. 1894, S. 1204. — [4]) Ber. 33, 233—246.

chlorid einwirken, so entstehen Oxytriazole, indem das intermediär entstehende Acidylphenylsemicarbazid sofort W. abspaltet:

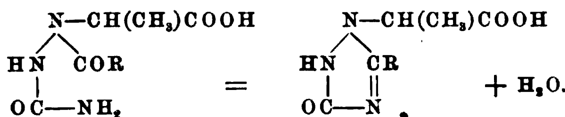


Ist R ein aromatischer Rest, so wirkt Harnstoffchlorid nicht ein. Bei den aliphatisch acylierten Phenylhydrazinen sind die ersten Einw.-Prodd. durch NH_2CO substituierte Phenyloxytriazole, die sehr leicht unter CO_2- und NH_3-Bildung zu den Phenyloxytriazolen verseift werden. Läßt man statt Harnstoffchlorid Phosgen auf die β-Acidylphenylhydrazine einwirken, so entstehen ringförmige Gebilde — *Oxybiazolone*,



, auch, wenn R ein aromatischer Rest ist. *1-Phenyl-3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$, Smp. 154 bis 155°, aus *β-Acetylphenylhydrazin* und Harnstoffchlorid; daneben entsteht *1-Phenyl-3-methyloxybiazolon*, $C_9H_8O_2N_2$, Smp. 93 bis 94° [1]); *1-Phenyl-3-methyl-5-oxytriazol*, $C_9H_9ON_3$, Smp. 163 bis 164°. *1-Phenyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid* [?], $C_9H_8O_2N_4$, Smp. 163 bis 164°; *1-Phenyl-5-oxytriazol*, $C_8H_7ON_3$, Smp. 179 bis 181°; *Acetyl-1-phenyl-5-oxytriazol*, $C_{10}H_9O_2N_3$; *1-Phenyl-3-äthyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid*, $C_{11}H_{12}O_2N_4$, Smp. 148°; *1-Phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol*, $C_{10}H_{11}ON_3$; *Acetyl-1-phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$, Smp. 62 bis 63°; *1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-acitriazol*, $C_{11}H_{13}ON_3$, Smp. 77 bis 78°: *1-Phenyl-3-benzyl-5-oxytriazol*, $C_{15}H_{13}ON_3$, Smp. 187 bis 189°; *1-Phenyl-3, 5-dioxytriazol (Phenylurazol)*, $C_8H_7O_2N_3$, Smp. 261 bis 263°; *1-Phenyl-3-benzyloxybiazolon*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, Smp. 68° (aus Chlorkohlenoxyd und Phenylacetyl-Phenylhydrazin). *Schm.*

J. R. Bailey und S. F. Acree. Über 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren [2]). — Durch Einw. mol. Mengen von Säurechloriden auf Semicarbazinopropionsäure-Ester oder -Nitril entstehen die entsprechenden Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure, die in alkalischer Lsg. leicht H_2O abspalten und Triazolderivate bilden. Letztere bilden ein Gemisch von Keto- und Enolform, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht.



Benzoylsemicarbazinopropionsäureäthylester, $C_{13}H_{17}O_4N_3$, Smp. 177° *Ag-Salz*, $C_{13}H_{15}O_4N_3Ag_2$; *Benzoylsemicarbazinopropionsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N_3$, Smp. 186° zers. *Na-Salz*, $C_{11}H_{12}O_4N_3Na$, Zers. oberhalb 200°; *Benzoylsemicarbazinopropionsäurenitril*, $C_{11}H_{12}O_2N_4$, Smp. ungefähr 185° unter Zers. *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, Smp. 239 bis 240°; *Ba-Salz*, $C_{11}H_9O_3N_3Ba + 3\,H_2O$; *Pb-Salz*, $C_{11}H_9O_3N_3Pb$; *NH_4-Salz*, $C_{11}H_{10}O_3N_3 . NH_4 + H_2O$; *Ca-Salz*, $(C_{11}H_{10}O_3N_3)_2Ca + 5\,H_2O$; *HCl-Salz*, $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$, Smp. 102° unter Zers. *2-Oxymethyl-5-phenyl-3-triazolon-*

[1]) Vgl. M. Freund, Ber. 21, 2456; 23, 2821; JB. f. 1888, S. 1356; 1890, S. 1059. — [2]) Ber. 33, 1520—1537.

1-propionsäure, $C_{12}H_{13}O_4N_3 + H_2O$, Smp. 242° zers.; *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, Smp. 171 bis 173°; *Na-Salz*, $C_{13}H_{14}O_3N_3Na$; *Ag-Salz*, $C_{13}H_{14}O_3N_3Ag$, Smp. 198°; *Acetylverb.*, $C_{15}H_{17}O_4N_3$, Smp. 79°; *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{19}O_4N_3$, Smp. 78 bis 79°; *3-Methoxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, Smp. 165°; *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäuremethylester (Enolform)* und *5-Phenyl-3-triazolon-1-propionsäuremethylester (Ketoform)*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, Smp. 170 bis 171° bzw. 173 bis 174°; *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureamid*, $C_{11}H_{12}O_2N_4$, Smp. 274° unter Zers.; *Cinnamoylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_{15}H_{19}O_4N_3$, Smp. 178 bis 179°; *Cinnamoylsemicarbazinopropionsäurenitril*, $C_{13}H_{14}O_2N_4$, Smp. 233° unter Zers.; *β-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, Smp. 242 bis 243°; *Acetylderivat*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, Smp. 168°; *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{14}O_3N_3Cl$; *NH_4-Salz*, $C_{13}H_{16}O_3N_4$; *3-Methoxy-5-styryltriazol-1-propionsäuremethylester*, $C_{15}H_{17}O_3N_3$, Öl, gibt mit HCl Chlormethyl und einen Cl-haltigen Körper vom Smp. 204°, mit konz. HCl ein bei 121° schm. Prod.; *Acetylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_8H_{15}O_4N_3$, Smp. 141°; *Acetylsemicarbazinopropionsäurenitril*, $C_6H_{10}O_2N_4$, Smp. 164°; *3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäure*, $C_6H_9O_3N_3$, 260° braun, 275° schwarz, 292° Zers.; *3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäureäthylester*, $C_8H_{13}O_3N_3$, Smp. 132°; *Methylester*, $C_7H_{11}O_3N_3$, Smp. 154 bis 155°; *3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäureamid*, $C_6H_{10}O_2N_4$, Smp. 252°; *Propionylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_9H_{17}O_4N_3$, Smp. 156°; *3-Oxy-5-äthyltriazol-1-propionsäure*, $C_7H_{11}O_3N_3$, Smp. 258° unter Zers.; *n-Butyrylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_{10}H_{19}O_4N_3$, Smp. 148°; *3-Oxy-5-n-propyltriazol-1-propionsäure*, $C_8H_{13}O_3N_3$, Zers. 249°; *i-Butyrylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_{10}H_{19}O_4N_3$, Smp. 182°; *3-Oxy-5-i-propyltriazol-1-propionsäure*, $C_8H_{13}O_3N_3$, Smp. ungefähr 240°; *i-Valerylsemicarbazino-propionsäureäthylester*, $C_{11}H_{21}O_4N_3$, Smp. 174°; *3-Oxy-5-i-butyltriazol-1-propionsäure*, $C_9H_{15}O_3N_3$, Smp. 211° unter Zers.; *Chloracetylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_8H_{14}O_4N_3Cl$, Smp. 135°; *Benzolsulfosemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_{12}H_{17}O_5N_3S$, Smp. 151°; *Carboxäthylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $C_9H_{17}O_5N_3$, Smp. 148°; *3-Amino-5-biazolon-1-propionsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_4N_3$, Smp. 57°; *3-Amino-5-thiobiazolon-1-propionsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_3N_3S$, Smp. 117,5°. *Schm.*

Giacomo Ponzio. Oxydation von Hydrazoximen. V. Mitteilung [1]. — Die bisher beschriebenen 1,2-Oxypyrro-1,4-diazole [2], die durch Oxydation der Phenylhydrazoxime von α-Diketonen entstehen, enthalten nur einen Phenylrest an N gebunden und sind schwache Basen. Durch Eintritt weiterer Phenylgruppen, die an die C-Atome des Ringes gebunden sind, verschwinden die basischen Eigenschaften ganz, die entstehenden Verbb. werden durch H in statu nascendi leicht, wie ihre niederen Homologen, zu den entsprechenden Osotriazolen red. Sie haben einen höheren Smp. als die entsprechenden Osotriazole, sind aber nicht unzers. destillierbar. — *2-Methyl-3-phenyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $C_{15}H_{13}ON_3$, Smp. 83°, glänzende, schwach gelbliche Nadeln, unl. in W., ziemlich l. in w. P.Ä., wl. in kaltem, l. in allen gewöhn-

[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 459—465. — [2]) Daselbst 28, I, 173; 29, I, 277, 293, 349; JB. f. 1898, S. 2318 und JB. f. 1899, S. 2254, 2256, 2258.

lichen organischen Lösungsmitteln. Darst. aus $\beta\alpha$-Acetylbenzoylphenylhydrazoxim durch Oxydation mit gelben HgO; wird durch Zn und HCl red. zu *Methylphenyl-n-phenylosotriazol*, $C_{15}H_{13}N_3$, Smp. 37 bis 38°, glänzende, weiße Nadeln, entsteht auch *quantitativ* aus Methyldiphenyloxypyrrodiazol mit HJ bei 140 bis 150°. — *Dinitromethyldiphenyl-1, 2-oxypyrro-1, 4-diazol*, $C_{15}H_{11}O_5N_5$, Smp. 260°, gelbliche mikroskopische Prismen, aus Methyldiphenyloxypyrrodiazol und konz. Salpeter-Schwefelsäure; wl. in A., ll. in Eisessig, Aceton, Bzl., Chlf. — *Triphenyl-1, 2-oxy-yrro-1, 4-diazol*, $C_{20}H_{15}N_3O$, Smp. 169°, gelbliche Nadelgruppen, l. in zl., wl. in w. A., Ä., P.-Ä., ll. in w. Aceton, unl. in W. Darst. aus Benzil-enylhydrazoxim, $C_6H_5.C(NOH).(N_2HC_6H_5).C_6H_5$, nach Auwers d Siegfeld[1]) durch Oxydation mit gelbem HgO. Wird durch HJ 140° red. zu Triphenylosotriazol unter teilweiser Verkohlung, voll-adig red. durch Zn + HCl zu *Triphenylosotriazol*, $C_{20}H_{15}N_3$, Smp. 120 121°[2]), weiße Blättchen. — *Hexanitrotriphenylosotriazol*, $C_{20}H_9O_{12}N_9$, . 205 bis 206°, glänzende, gelbe, kleine Prismen; wl. in Eisessig; Triphenylosotriazol und Salpeter-Schwefelsäure. *Schm.*

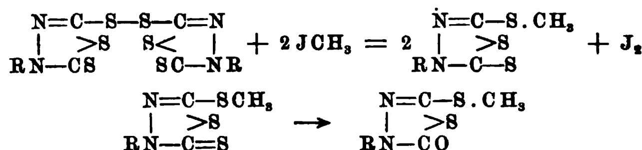
G. Ponzio und P. Rossi. — Über das Methylphenyl-n-phenylosool[3]). — Vff. haben, ausgehend vom *$\beta\alpha$-Acetylbenzoylphenylhydraz-* $CH_3.C(NOH).C(NH_2C_6H_5).C_6H_5$, aus dessen Acetylderivat Pechmann das Methylphenyl-n-phenylosotriazol dargestellt und rt. — *Acetylderivat des $\beta\alpha$-Acetylbenzoylphenylhydrazoxims*, O_2N_3, Smp. 134,5°, gelbliche Prismen, aus dem Hydrazoxim und ureanhydrid bei 70 bis 80°; ll. in w. A., wl. in kaltem A. Daraus t durch Erhitzen mit wäss. Soda, Ausziehen des Rk.-Prod. mit P.Ä. bei 50 bis 80° und Erhitzen des nach Entfernung des P.Ä. en Rückstandes über freier Flamme des *Methylphenyl-n-phenyl-l*, $C_{15}H_{13}N_3$, Sdp. 355°, Smp. 37,5 bis 38°, schwach gelbliche aus A., l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, 7. — *Dinitromethyldiphenylosotriazol*, $C_{15}H_{11}O_4N_5$, Smp. 230 aus dem vorigen mit NO_3H (Spez. Gew. = 1,37); Prismen, *Methylphenyl-p-jodphenylosotriazol* (s. u.) — *Tetranitromethyl-otriazol*, $C_{15}H_9O_8N_7$, Smp. 172°, gelbe kleine Prismen, bei g von Methylphenyl-n-phenylosotriazol mit rauchender HNO_3 tz von konz. H_2SO_4. — *Methylphenyl-p-brom-n-phenyloso-* $H_{12}N_3Br$, Smp. 97°, feine, weiße Nadeln, aus dem Osotriazol W. Das Br befindet sich in dem an N gebundenen Kern in u N. — *Acetylbenzoyl-p-bromphenylhydrazoxim*, $C_{15}H_{14}ON_3Br$, is 207°, gelbliche Nadeln, bildet sich aus Isonitrosoäthyl- und p-Bromphenylhydrazin; gibt mit PCl_5 obiges Methyl-m-n-phenylosotriazol. — *Methylphenyl-p-jod-n-phenyloso-* $_{12}N_3J$, Smp. 106°, glänzende Blättchen, durch Erhitzen des it Jod und etwas W. auf 200 bis 210°, gibt mit HNO_3 (spez. nitromethyl-di-phenylosotriazol, Smp. 230 bis 231°. *Schm.*

Young und William Eyre. Oxydation des Benzalthio-[4]). — Bei der Oxydation von *Benzalthiosemicarbazon*, $:C(SH)NH_2$, mit $FeCl_3$ bildet sich *Amidophenylthiodiazol*,

, 742; JB. f. 1893, S. 1479. — [2]) Ber. 21, 2806; JB. f. 1888, azz. chim. ital. 30, II, 454—459. — [4]) Chem. News 82, 276.

$C_6H_5.C\langle{}^{N.N}_{S}\rangle C.NH_2$. Diese Base schm. bei 222 bis 223°, ihr *Chlorhydrat* schm. bei 213 bis 214°. Das *Methylderivat*, $C_6H_5.C_2N_2.S.CH_3:NH$, ist ein Öl. *Pt-Salz*, $[C_9H_9N_3S]_2H_2PtCl_6$, schm. bei 218°. *Acetylverb.*, $C_6H_5.C_2N_2.SNH.COCH_3$, schm. bei 276°, hat sauren Charakter und bildet Na-, sowie Ag-Salz. Sowohl das Methyl- als auch das Acetylderivat geben dasselbe, bei 144° schm. *Methylacetylderivat*, $C_6H_5.C_2N_2SCH_3:N.COCH_3$. Wird *Benzal-4-methylthiosemicarbazon*, $C_6H_5CH:N.N:C(SH)NHCH_3$, analog dem obigen Semicarbazon oxydiert, so erhält man *Methylamidophenylthiodiazol*, $C_6H_5C_2N_2.S.NHCH_3$, Smp. 183 bis 184°; *Pt-Salz*, $[C_9H_9N_3S]_2H_2PtCl_6$, Smp. 208 bis 209°; *Acetylverb.*, $C_6H_5C_2N_2SN(CH_3)COCH_3$, Smp. 195°. *Benzal-4-phenylthiosemicarbazon* gibt bei analoger Behandlung das von Marckwald schon beschriebene *Phenylamidophenylthiodiazol*, $C_6H_5C_2N_2SNHC_6H_5$, dessen Ag-Salz, $C_{14}H_{10}N_3SAg$, sich beim Erhitzen mit heftiger Explosion zers. *Tr.*

E. Lingenbrink. Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone [1]). — Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit ist bereits früher von M. Busch [2]) mitgeteilt worden. Es werden daher nur die experimentellen Daten gegeben. Beim Erhitzen mit Jodmethyl werden die Dithiobiazolondisulfide unter Methylierung in die einfachen Sulfide gespalten, wobei gleichzeitig ein S-Atom durch O ersetzt wird.



Die entstehenden Prodd. sind identisch mit den früher dargestellten Thiobiazolonsulfiden [2]). Durch alkoh. Kali wird der Thiobiazolonring gespalten unter Bildung von Dithiocarbazinsäureester-α-carbonsäureestern, die gleichfalls synthetisch erhalten werden können. *Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_2S_2N_2$, Smp. 101°. — *Phenyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}N_2S_2O_2$, Smp. 114°. — *Phenylthiobiazolonmethylsulfid*, $C_9H_8OS_2N_2$, Smp. 101°. — *p-Tolylthiobiazolonmethylsulfid*, $C_{10}H_{10}OS_2N_2$, Smp. 54°. — *p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_2S_2N_2$, Smp. 111°. *Schm.*

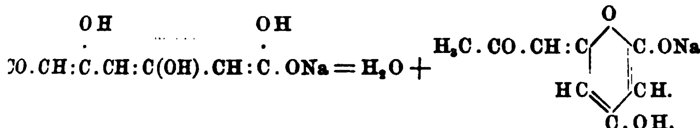
A. A. Ferro. Über die Kristallformen einiger Derivate des Imidotriazolins [3]). — Das *1-Phenyl-3-imidotriazolinchlorhydrat* bildet monosymmetrische Kristalle, Smp. 187°, $a:b:c = 1,1800:1:0,6048$, $\beta = 97° 8'$. *1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin*, monosymmetrisch, Smp. 188°, $a:b:c = 1,2882:1:2,1350$, $\beta = 126° 22'$. *1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolinchloroplatinat*, $(C_9H_{10}N_4.HCl)_2PtCl_4$, monosymmetrisch, Smp. 245°, $a:b:c = 3,2143:1:4,3449$, $\beta = 118° 20'$. *1-p-Tolyl-3-imidotriazolin*,

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 330—335. — [2]) Daselbst [2] 60, 25 und 187; JB. f. 1899, S. 1189. — [3]) Rivista di Mineral. Padua 18, 79—92; Ref. Zeitschr. Krist. 32, 528—531.

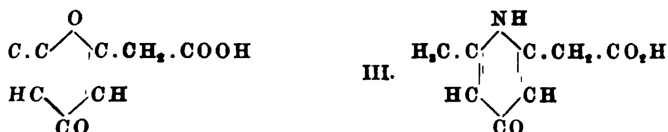
monosymmetrisch, Smp. 234°, $a:b:c = 2,1944:1:4,7527$, $\beta = 107° 19'$. *1-5-Diphenyl-3-imidotriazolin*, monosymmetrische Kristalle (aus Bzl.), Smp. 154°, $a:b:c = 0,8817:1:0,7717$, $\beta = 97° 54'$. *Tr.*

Pyrongruppe.

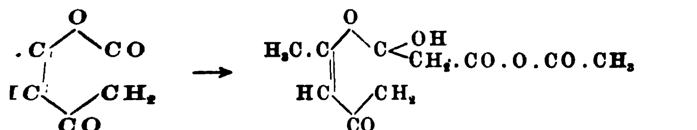
J. N. Collie. Dehydracetsäure [1]). — Vf. gibt der *Dehydracetsäure* att der Formel von Feist die nebenstehende neue Formel I eines *ctons der Tetracetsäure.* Die wasserhaltigen ze der Tetracetsäure, die hieraus entstehen, sprechen der Formel $H_3C.CO.CH_2CO.CH_2$).CH_2CO_2Na. Bei 120°, so nimmt Vf. an, ieren diese Salze in einer tautomeren Form verlieren in dieser W. unter Bildung der Dehydracetsäuresalze:



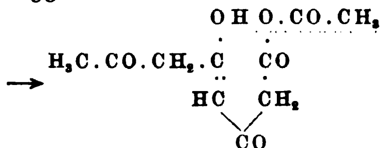
chlorid, das nach Feist aus Dehydracetsäure und PCl_5 entsteht, emnach die Formel $H_3C.CCl:CH.C:CH.CO.CH:CCl$ und würde Hydrolyse und dem Verlust von HCl in die Säure (II) übergehen.



bereits von Feist beschriebenen Säure diese Formel zu- hließt Vf. daraus, daß sie ein dem Silberacetat ähnliches ert, daß sie unter Verlust von CO_2 in *Dimethylpyron* ver- d und daß sie mit NH_3 in eine *Lutidoncarbonsäure*, Smp. eht, welche der Formel III entsprechen soll und sich unter CO_2 leicht in *Lutidon* verwandelt.



n Beweis gegen die ist sieht Vf. in dem riacetsäurelacton mit nd Essigsäureanhy- ar keine Dehydracet-

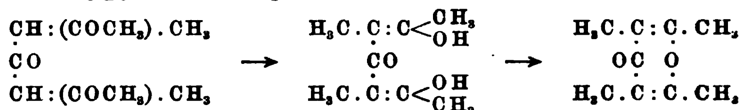


[1]) . J. 77, 971—977.

säure liefert. *Triacetsäurelacton* (IV) liefert allerdings beim Kochen mit H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid Dehydracetsäure. Vf. erklärt diese Rk. mit vorstehendem Schema. *Fro.*

J. N. Collie und B. D. Steele. Perjodide von substituierten Oxoniumderivaten[1]. — Ähnlich wie Pyridinbasen geben Pyronderivate Perjodide. So erhält man aus *Dimethylpyron* in Essigsäure und Jod in HJ das *Dimethylpyronperjodid*, $(C_7H_8O_2)_2HJ.J_2$, Smp. 112 bis 114°, welches sich aus Eisessig umkristallisieren läßt, sonst aber leicht Jod verliert, und analog aus Tetramethylpyron das *Tetramethylpyronperjodid*, $(C_9H_{12}O_2)_2HJ.J_2$. Wird das von Feist dargestellte *Baryumsalz des Dimethylpyrons*, $C_7H_8O_2BaO$, $4H_2O$, mit Jod versetzt, so verbraucht es 2 Atome Jod und liefert das Salz $Ba(OH)_2J_2C_7H_8O_2$, welches durch Essigsäure zerlegt wird und die *Verb.* $C_7H_7O_2J$, Smp. 110 bis 111°, liefert. Die Verb. $C_7H_7O_2J$ verliert im Sonnenlicht Jod und kann auch aus dem Natriumsalz des Dimethylpyrons gewonnen werden. *Fro.*

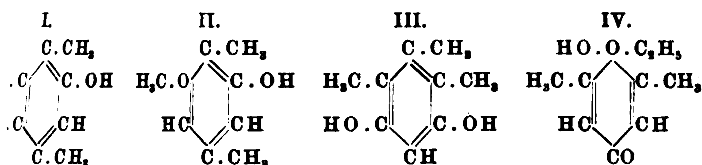
J. N. Collie und B. D. Steele. Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron und Orcinolderivate des Diacetylacetons[2]. — *Diacetylaceton* liefert mit Natriumäthylat in absol. A. eine wl. *Natriumverb.*, $C_7H_{10}O_4Na_2$, welche mit Jodmethyl in alkoh. Suspension umgesetzt wird. Bei dieser Umsetzung entstehen mehrere Prodd. Hauptprod. ist *Dimethyldiacetylaceton*, $C_9H_{14}O_3$, Smp. 86 bis 87°, Sdp. 230 bis 240°, welches sowohl durch Alkali als durch Säuren beim Kochen zers. wird. Bei dieser Zers. entsteht neben etwas Methylalkohol, Essigsäure und Methyläthylketon *Tetramethylpyron* nach folgendem Schema:



Tetramethylpyron kristallisiert mit W. $C_9H_{12}O_2.H_2O$ und schm. wasserhaltig bei 63 bis 64°, wasserfrei bei 92°, löst sich in HCl und liefert das *Platinsalz*, $(C_9H_{12}O_2)_2H_2PtCl_6.2H_2O$, sowie das *Hydrochlorid*, $(C_9H_{12}O_2)_2HCl.2H_2O$, und ein kristallisierendes *Hydrojodid*. Neben dem Dimethyldiacetylaceton entstehen noch zwei andere Verbb. Die eine verdankt ihre Existenz wohl der Ggw. einer Mononatriumverb. des Diacetylacetons und ist *Trimethylpyron*, $C_8H_{10}O_2$, Smp. 78°, l. in Bzl., unl. in Ä., dessen *Platinsalz*, $(C_8H_{10}O_2)_2H_2PtCl_6$, $2H_2O$, analysiert wird. Die andere Verb., Smp. 150°, l. in Ä., wird als ein *Trimethyldihydroxybenzol*, $(H_3C)_3C_6H(OH)_2$, angesprochen. Diese Verb. gleicht in vielen Punkten dem Mesorcinol, scheint aber einen höheren Sdp. (290°) zu haben und liefert eine *Acetylverb.*, Smp. 73°, während die des Mesorcinols bei 63° schm. Vff. möchten diese Verb. als *1, 2, 4-Trimethyl-3, 5-dihydroxybenzol* (I) ansprechen, finden indessen, daß eine Verb., der diese Formel von Kramm zugesprochen wird, höher (bei 156°) schm. Bei der Dest. ihres Trimethyldihydroxybenzols mit Zinkstaub erhalten Vff. nicht Mesitylen, sondern einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 137° des m- und p-Xylols. Eine Verb. der Formel II kann wohl aber deshalb nicht vorliegen, weil diese Substanz mit HJ kein Methoxyl abspaltet. — Bei einem Versuch, das

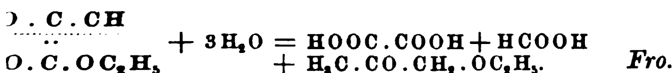
[1]) Chem. Soc. J. 77, 1114—1118. — [2]) Daselbst, S. 961—971.

Rohprod. der Einw. von Jodmethyl mit Dinatriumdiacetylaceton durch sd. HCl in Pyron zu verwandeln, erhalten Vff. statt dessen ein neues *Trimethyldihydroxybenzol*, $C_9H_{12}O_2$, Smp. 105°. Dieser Verb. könnte die Formel III zukommen, wobei aber Vff. die Frage unentschieden lassen, welchem der beiden Stoffe, Smp. 150 und 105°, die Formel I und welchem die Formel III zukommen möge. Wird *Dimethylpyron* in absolutem A. mit Natriumäthylat behandelt, so entsteht ein *Additionsprod.*: $C_7H_8O_2 + NaOC_2H_5 = C_7H_8O_2 . NaOC_2H_5$. Ist der A. nicht absolut, o entsteht Dinatriumdiacetylaceton. Wird die Natriumäthylatverb. mit rd. Säure zerlegt, so entsteht eine kristallisierende Verb.



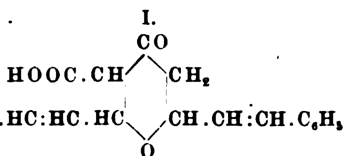
diacetylaceton (?), $C_9H_{14}O_3$, Smp. 57 bis 58°, welcher den A. beim rmen für sich oder mit HCl verliert und in Dimethylpyron übergeht. Verb. gibt aber mit $FeCl_3$ eine Blaufärbung, kann auch aus W. Ä. unverändert umkristallisiert werden. Deshalb wird die Subuch nicht als kristallalkoholhaltig anzusehen sein. Vff. möchten Formel IV zuschreiben. *Fro.*

Oliveri Tortorici. Untersuchungen in der Pyrongruppe. VIII. s Diäthylcomenat [1]). — *Comensäuremonoäthylester* wird nach das zersetzliche Silbersalz $AgO . C_5H_2O_2 . CO_2C_2H_5$ verwandelt. ird rasch auf dem Filter gesammelt und ungetrocknet mit Jod- A. geschüttelt. So erhält man *Diäthylcomenat*, $H_5C_2O . C_5H_2O_2$ $_5 + H_2O$, Smp. 79 bis 80°, welches durch Kochen mit W. in s von Mennel dargestellte *Äthylcomensäure*, $H_5C_2O . C_5H_2O_2$ mp. 239 bis 240°, übergeht. Es gelingt Vf., diese Äthylcomenh Behandlung mit Ätzbaryt quantitativ in Oxalsäure, Ameisen- *Acetoläther*, $C_5H_{10}O_2$, Sdp. 124°, zu spalten. Diese Spaltung, noch nicht quantitativ verfolgt werden konnte, verläuft nach ng:



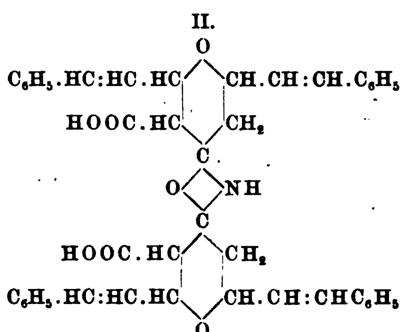
Fro.

lo Coen. Bisphenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure und [2]). — Nach dem Vorbild von Petrenko-Kritschenko Aldehyd, und zwar *Zimtaldehyd* auf *Acetondicarbonsäure* und in Ggw. von HCl l erhält *Bisphenyl-* *tropyroncarbonsäure* orangegelbes Krinp. 210 bis 211°, H_2O. Brom ver-



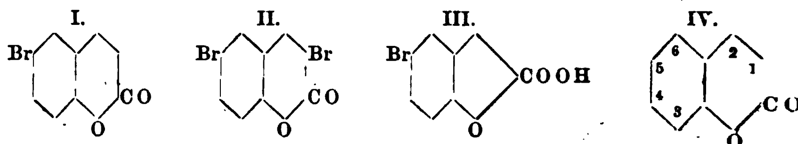
m. ital. 30, II, 16—23. — [2]) Daselbst 30, I, 1—8.

wandelt diese Verb. in ein *Monobromderivat*, $C_{22}H_{19}BrO_4$, durch A. und HCl wird sie in den Äthylester, Smp. 233°, übergeführt. Mit NH_3 bei 120 bis 130° entstehen aus der neuen Verb. I drei isomere *Basen*, deren erstere, Smp. 244 bis 245°, in A., deren zweite, Smp. über 280°, in Essigester l. sind, deren dritte in allen Mitteln unl. ist. Die *Basen* entsprechen der Formel $C_{44}H_{41}O_7N$, die erste derselben gibt ein *Chloroplatinat*. Vf. nimmt für diese Base die Konstitutionsformel II an. *Fro.*



P. Petrenko-Kritschenko. Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen [1]). — Das *o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim* kristallisiert mit *Glycerin*, Smp. etwa 126°, $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_8O_3$, mit $2^1/_2$ Mol. *Äthylenglycol*, mit $1^1/_2$ Mol. *Benzol*, mit 2 Mol. *Tetrachlorkohlenstoff*, mit 2 Mol. *Chinolin*, ferner mit Malonester, Acetessigester, Äthyläther, Amylalkohol, Valeriansäure, Äthylenbromid und Nitrobenzol. Ebenso scheint *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim* mit Malonester, Acetessigester und Essigsäure zu kristallisieren. *Diphenyltetrahydropyronoxim* kristallisiert mit 2 Mol. *Äthylenglycol*, $C_{17}H_{17}O_2N + 2\,C_2H_6O_2$, Smp. etwa 145°, mit 1 Mol. *Glycerin*, mit Malonester und Acetessigester. Das *Benzoylderivat des Oxims*, $C_{24}H_{21}O_3N$, Smp. 157°, kristallisiert mit Äthylenglycol. *Fro.*

H. Simonis und G. Wenzel. Über die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben [2]). (III. Schlußmitteilung.) — Vff. haben die Konstitution des Tribromcumarins durch seine Synthese endgültig erwiesen. 3, 5-Dibromcumarindibromid wird in der Kälte tropfenweise mit alkoh. KOH behandelt, bis die Rk. alkalisch wird. Hierbei entsteht das *Tribromcumarin*, Smp. 196°; ein Überschuß von Alkali löst das Tribromcumarin zu *tribromcumarinsaurem Kali* auf. — 5-Bromsalicylaldehyd wird durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu *5-Bromcumarin* (I), Smp. 160°, kondensiert, dieses addiert Brom zu *5-Bromcumarindibromid*, $C_9H_5BrO_2.Br_2$, Prismen aus CS_2, Smp. 102 bis 105°.



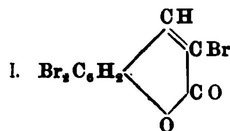
Dies Dibromid reagiert wie das oben erwähnte mit alkoh. KOH und liefert in der Kälte *α-Dibromcumarin* (II), Smp. 180°, beim Kochen *Bromcumarilsäure* (III), Smp. 252°. Vff. schlagen vor, statt der Bezeichnung *α*- und *β*-Bromcumarine eine neue Art der Bezeichnung zu wählen und sich dazu des Schemas IV zu bedienen. Zum Schluß werden die Beziehungen des Cumarins zu seinen Bromderivaten, sowie zu den

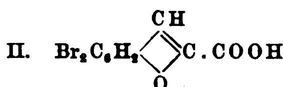
---

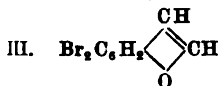
[1]) Ber. 33, 744—747. — [2]) Daselbst, S. 2326—2328.

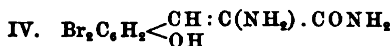
treffenden Cumarilsäuren und Cumaronen in Tabellen zusammenfaßt. *Fro.*

H. Simonis und G. Wenzel. Über ein Tribromcumarin und einige rivate desselben [1]). — Wird Cumarin mit Brom und W. in Ggw. von d im Rohr auf 170° erhitzt, so entsteht ein *Tribromcumarin*, $C_9H_3O_2Br_3$, deln aus Eisessig, dem wahrscheinlich die Formel eines *1, 3, 5-Trimcumarins* (I) zukommt. Durch Kochen mit verd. KOH geht das ibromcumarin in dibromcumarilsaures Kali, $C_9H_3Br_2O_3K + H_2O$, über, s welchem durch Eisessig *Dibromcumarilsäure* (II), $C_9H_4Br_2O_3$, Nadeln, p. 276°, abgeschieden wird. Dargestellt und analysiert werden von ser Säure die *Salze* $C_{18}H_6Br_4O_6Ba + 4H_2O$, $C_9H_3O_3Br_2Na + H_2O$, $H_3Br_2O_3)_2Cu + 4H_2O$ und der unzers. über 360° siedende *Methyl-r*, $C_{10}H_6Br_2O_3$, Smp. 151°. Beim Erhitzen verliert die Dibromnarilsäure CO_2 und verwandelt sich in *Dibromcumaron* (III), $C_8H_4Br_2O$, p. 57,5, Sdp. 278 bis 280°, dessen Dibromid, das *Dibromcumaronromid*, $C_8H_4Br_4O$, bei 108° schm.



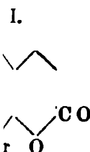


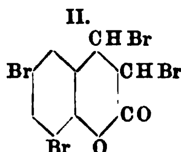


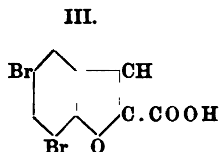


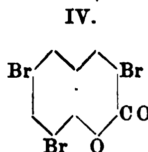
ch NH_3 wird das Tribromcumarin bei 70° in *Dibromaminocumareamid* (IV), $C_9H_8Br_2O_2N_2$, Smp. 184°, übergeführt, indem das Brom-1 des Cumarinkerns durch den Amidrest ersetzt und der Lactonring rengt wird. *Fro.*

H. Simonis und G. Wenzel. Über Tribromcumarin und einige vate desselben. [II. Mitteilung] [2]). — Vff. ermitteln die Konstitution *Tribromcumarins* und der *Dibromcumarilsäure* [3]) durch Synthese letzteren. Salicylaldehyd wird durch Bromierung in *3, 5-Dibromylaldehyd* verwandelt, letzterer läßt sich durch Essigsäureanhydrid Acetat zu *β-3, 5-Dibromcumarin* (I) kondensieren, dieses in das *omid* (II) und die *Dibromcumarilsäure* (III) überführen.





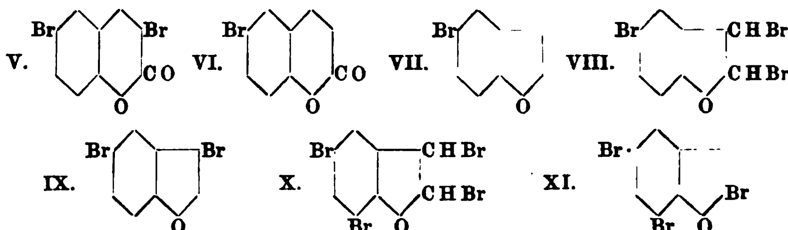




ieselbe Dibromcumarilsäure aus dem Tribromcumarin entsteht, so eses als *α-Brom-β-3, 5-dibromcumarin* (IV) aufzufassen. Das von in dargestellte *α-Dibromcumarin* ist zweifellos die 1, 5-Verb. V das *β-Monobromcumarin* die Verb. VI. Das *β*-Dibromcumarin ten Vff. aus o-Cumarsäure und Brom nach Ebert nicht, statt

[1]) Ber. 33, 421—425. — [2]) Daselbst, S. 1961—1967. — [3]) Daselbst, S. 421; orstehendes Referat.

dessen das α-Dibromcumarin von Perkin. Daß beide Verbb. α-Dibromcumarin sind, ergibt sich aus dem Studium ihrer Derivate. Beide liefern mit alkoh. KOH *Monobromcumarilsäure*, Smp. 252°, letztere bei der Dest. das *Monobromcumaron* (VII), Smp. 8°. Monobromcumaron (VII) addiert 2 Br zum *Monobromcumarondibromid* (VIII), letzteres wird durch C_2H_5ONa in *α-Dibromcumaron* (IX) verwandelt. Endlich erhalten Vff. aus dem *β-Dibromcumarondibromid* (X) das *Tribromcumaron* (XI).



Aus Salicylaldehyd und der berechneten Menge Brom entsteht der Dibromsalicylaldehyd, welcher in Gestalt einer Na-Verb. mit Acetanhydrid *Triacetyldibromsalicylaldehyd*, $H_3C.COO.C_6H_2Br_2.CH(OCOCH_3)_2$, Smp. 103°, liefert. Mit verd. Säuren spaltet die Triacetylverb. Essigsäure ab und liefert *Dibromacetylsalicylaldehyd*, $OCH.C_6H_2Br_2.OCOCH_3$, Smp. 90°. Werden aber 20 g Dibromsalicylaldehyd mit 25 g entwässertem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid 2 bis 2½ Stdn. im Sandbade unter Rückfluß gekocht, so erhält man *β-Dibromcumarin* (I), $C_9H_4Br_2O_2$, Smp. 177°, neben *Dibromacetylcumarsäure*. β-Dibromcumarin addiert Br zu *Dibromcumarindibromid* (II), $C_9H_4Br_4O_2$, Smp. 162°, welches durch alkoh. KOH in *Dibromcumarilsäure* (III), Smp. 276°, verseift wird. Das Kalisalz der Dibromcumarilsäure, $C_9H_3Br_2O_3K$, kristallisiert mit H_2O, durch trockene Dest. wird diese Säure in *Dibromcumaron*, Smp. 57,5°, übergeführt, welches Br zu *Dibromcumarondibromid* (X), Smp. 108°, addiert. Mit C_2H_5ONa wird dieses Dibromid zu Tribromcumaron (XI), $C_8H_3Br_3O$, Smp. 119°, gespalten. — Aus o-Cumarsäure erhalten Vff. durch Brom in CS_2 das *α-Dibromcumarin* (V) von Perkin, welches zur Bromcumarilsäure verseift wird. Letztere wird bei der Dest. mit Kalk in *β-Bromcumaron* (VII), C_8H_5BrO, Smp. 8°, verwandelt (α-Bromcumaron schm. bei 39°). Brom wird von β-Bromcumaron addiert zum *β-Bromcumarondibromid* (VIII), $C_8H_5Br_3O$, Smp. 95°. Dieses wird durch Äthylat zu *αβ-Dibromcumaron* (IX), $C_8H_4Br_2O$, Smp. 78,5°, gespalten. *Fro.*

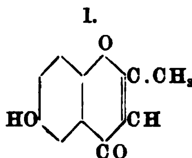
M. Bloch und St. von Kostanecki. Über das β-Methylchromon [1]. — *Methylsalicylsäuremethylester* und Aceton werden durch Natrium zu *2-Methoxyacetylacetophenon*, $H_3CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$, Prismen aus A., Smp. 36 bis 37°, kondensiert, welches durch kurzes Erwärmen mit HJ in *β-Methylchromon* (I), $C_{10}H_8O_2$, weiße Nadeln aus P.Ä., Smp. 70 bis 71°, verwandelt wird. *Fro.*

I. C_6H_4 < O—C.CH_3 ‖ CH—CO >

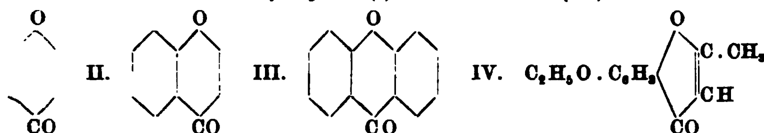
C. Crivelli und St. v. Kostanecki. Über das β-Methyl-2-oxychromon [2]. — Aus *Chinacetophenondiäthyläther* und Essigsäureäthylester

[1]) Ber. 33, 1998—1999. — [2]) Daselbst, S. 2512—2514.

rhält man durch Natrium *2,5-Diäthoxyacetylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3$ 'O.CH_2.CO.CH_3, Smp. 60°, welches durch Kochen mit konz. HJ in -*Methyl-2-oxychromon* (I), $C_{10}H_8O_3$, schwach gelbe Prismen aus A., mp. 247°, übergeführt wird. Das entsprechende -*Methyl-2-acetoxychromon*, $C_{12}H_{10}O_4$, schm. bei 99°. - Analog erhält man bei Verwendung von Benzoësäure-hylester *2,5-Diäthoxybenzoylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2$ '$_6H_3$.CO.CH_2.CO.C_6H_5, Smp. 72 bis 74°, welches ırch HJ in das bereits bekannte *2-Oxyflavon*, Smp. :1 bis 232°, übergeführt wird. *Fro.*

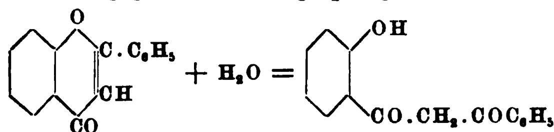


M. Bloch und St. v. Kostanecki. Über das *β*-Methyl-3-oxy-eno-*γ*-pyron [*β*-Methyl-3-oxychromon] [1]). — Vff. suchen Verbb. syn-ɜtisch darzustellen, die dem Oxydationsprod. des Brasilins, dem 3-Oxy-enon-*γ*-pyronol nahe stehen. Für die Nomenklatur dieser Verbb. ılagen Vff. vor, das Phenon-*γ*-pyron (II) *Chromon* zu nennen. Das romon würde zwischen *γ-Pyron* (I) und *Xanthon* (III) stehen:

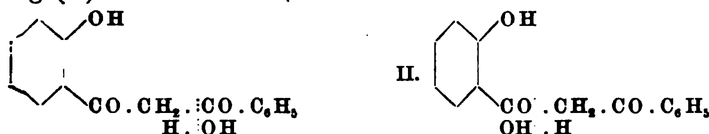


:*acetophenondiäthyläther* und Essigester werden durch Natrium zu -*Diäthoxyacetylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3$.CO.CH_2.CO.CH_3, farblose smen aus verd. A., Smp. 90°, kondensiert, welches durch Kochen mit -ker HJ in *β-Methyl-3-äthoxychromon* (IV), $C_{12}H_{12}O_3$, Smp. 123 bis 124°, wandelt wird. Das neue Chromon löst sich in konz. H_2SO_4 zu einer ettblau fluorescierenden Fl. und wird durch C_2H_5ONa zu *Resaceto-ıonmonoäthyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$, und Essigsäure aufgespalten. Neben aus dem Äthoxychromon entsteht beim Kochen mit HJ das alkali-che *β-Methyl-3-oxychromon*, $C_{10}H_8O_3$, Smp. 249 bis 250°, welches :onz. H_2SO_4 gleichfalls Fluorescenz zeigt. *Fro.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Über den Aufbau des Flavons seinen Spaltungsprodukten [2]). — Flavonderivate werden durch Alkali ıchst derart gespalten, daß der *γ*-Pyronring durch Aufnahme von ın dem ätherartig gebundenen O gesprengt wird:



so entstandene Benzoylessigsäurederivat kann nach Feuerstein v. Kostanecki sowohl die Säurespaltung (I) als auch die Keton-ung (II) erleiden.



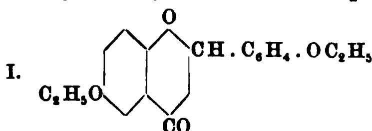
[1]) Ber. 33, 471—476. — [2]) Daselbst, S. 330—334.

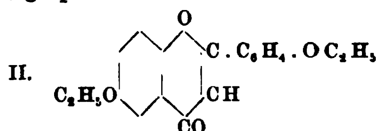
Vff. vermochten nun sowohl *Äthylsalicylsäureester* und *Acetophenon* als auch *2-Äthoxyacetophenon* und *Benzoësäureester* durch Na zu *o-Äthoxybenzoylacetophenon*, $H_5C_2O.C_6H_4.CO.CH_2CO.C_6H_5$, Prismen aus A., Smp. 86°, zu kondensieren und dieses Diketon durch Kochen mit konz. HJ in *Flavon*, $C_{15}H_{10}O_2$, überzuführen. *Fro.*

S. Grossmann und St. von Kostanecki. Über das 4'-Oxyflavon[1]). — *Äthylsalicylsäureester* und *p-Äthoxyacetophenon* werden zu *2,4-Diäthoxybenzoylacetophenon*, $H_5C_2O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_4.OC_2H_5$, Smp. 110 bis 111°, kondensiert und das Diketon durch Kochen mit konz. HJ in *4-Oxyflavon* (I), $C_{15}H_{10}O_3$, weiße Nädelchen aus Pyridin-Alkohol, Smp. 268°, übergeführt. *4'-Acetoxyflavon*, $C_{17}H_{12}O_4$, schm. bei 137°, *4'-Äthoxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_3$, durch Äthylieren des Oxyflavons gewonnen, bei 139 bis 140°. *Fro.*

I.
O
C . C_6H_4 . OH
CH
CO

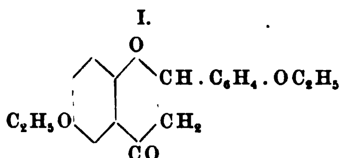
St. v. Kostanecki und A. Seifart. Über das 2,2'-Dioxyflavon[2]). — *Chinacetophenonmonoäthyläther* und *Äthylsalicylaldehyd* werden durch alkoh. KOH zu *2,2'-Diäthoxyflavanon* (I), $C_{19}H_{20}O_4$, Smp. 100 bis 101°, gepaart, dieses mit Br in CS_2 in *2,2'-Diäthoxybromflavanon*, $C_{19}H_{19}BrO_4$, Smp. 101 bis 102°, verwandelt, letzteres durch alkoh. KOH zu *2,2'-Diäthoxyflavon* (II), $C_{19}H_{18}O_4$, Smp. 106°, gespalten.





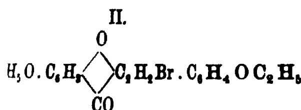
Natriumalkoholat spaltet das 2,2'-Diäthoxyflavon zu Chinacetophenon und Äthylsalicylsäure, nebenbei entsteht durch „Ketonspaltung" auch *Äthylhydrochinoncarbonsäure*, Smp. 164°. — Da, wie besondere Versuche lehren, Äthyl- und Methylsalicylsäure gegen alkoh. KOH beständig sind, so muß die Säure, welche früher bei der Spaltung des 3,2'-Diäthoxyflavons erhalten und als Salicylsäure angesprochen worden ist, *Monoäthylresorcylsäure* gewesen sein. Konz. HJ spaltet aus dem Diäthoxyflavon die Äthoxyle ab und führt es in *2,2'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, Smp. 304 bis 305°, über. Das entsprechende *2,2'-Diacetoxyflavon*, $C_{19}H_{14}O_6$, schm. bei 148 bis 149°. *Fro.*

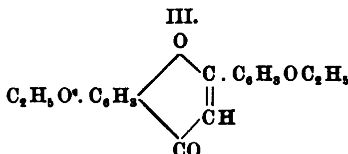
J. Blumstein und St. v. Kostanecki. Über das 2,3'-Dioxyflavon[3]). — *Chinacetophenonmonoäthyläther* kann mit *m-Äthoxybenzaldehyd* zu *2,3'-Diäthoxyflavanon* (I), $C_{19}H_{20}O_4$, farblose Nadeln aus A., Smp. 96 bis 97°, gepaart werden. Durch Br in CS_2 wird das Flavanon in *2,3'-Diäthoxybromflavanon* (II), $C_{19}H_{19}BrO_4$, Smp. 112 bis 113°, letzteres durch starke KOH in *2,3'-Diäthoxyflavon* (III), $C_{19}H_{18}O_4$, weiße Blättchen aus A., Smp. 135 bis 136°, übergeführt. Das Diäthoxyflavon wird durch $NaOC_2H_5$ in Chinacetophenonmonoäthyläther und m-Äthoxybenzoësäure gespalten, durch starke HJ entalkyliert und liefert



[1]) Ber. 33, 2515—2517. — [2]) Daselbst, S. 2509—2512. — [3]) Daselbst, S. 1478—1483.

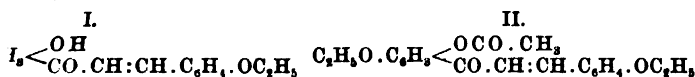
so *2,3'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, Nädelchen aus A., Smp. 300°, ll. in NaOH mit gelber Farbe, dessen Diacetylverb., das *2,3'-Diacetoxyflavon*, $C_{19}H_{14}O_6$, bei 169 bis 170° schm. — Durch HCl-Gas hat Herstein Benzaldehyd und Resacetophenonmonoäthyläther zu *Benzal-di-resacetophenonmonoäthyläther*, $C_{27}H_{28}O_4 = C_6H_5.CH\left(CH_2.CO.C_6H_3<^{OH}_{OC_2H_5}\right)_2$, Nadeln aus .., Smp. 211°, kondensiert.



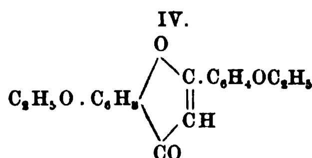


Diacetylverbindung dieses Stoffes, $C_{31}H_{32}O_8$, schm. bei 138 bis 139°. log wird *Benzal-di-gallacetophenon*, $C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3]_2$; $_{20}O_8 + 2H_2O$, Nadeln, Smp. 226°, dargestellt, welches Tonerde-n gelb anfärbt und die Hexaacetylverb., $C_{35}H_{32}O_{14}$, Smp. 171 bis liefert. *Fro.*

3. v. Harpe und St. v. Kostanecki. Über das 3,3'-Dioxyflavon [1]). s *m-Äthoxybenzaldehyd* und *Resacetophenonmonoäthyläther* erhält as *2'-Oxy-3,4'-diäthoxychalkon* (I), $C_{19}H_{20}O_4$, gelbe Blättchen aus p. 85°, welches in *2'-Acetoxy-3,4'-diäthoxychalkon* (II), $C_{21}H_{22}O_5$, e Nadeln aus A., Smp. 68°, und *2'-Acetoxy-3,4'-diäthoxychalkon-l* (III), $C_{21}H_{22}O_5Br_2$, weiße Nadeln aus A., Smp. 105°, über-wird. Das Dibromid wird durch starke KOH in alkoh. Lsg. *Diäthoxyflavon* (IV), $C_{19}H_{18}O_4$, weiße Nadeln aus verd. A., Smp. 154°, verwandelt.







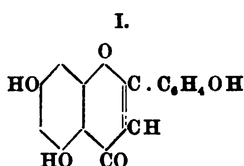
oholat spaltet das Diäthoxy-*acetophenonmonoäthyläther* und *zoësäure*. Konz. HJ spaltet aus yflavon beide Äthylgruppen nacheinander ab. Man erhält ndigem Kochen vorwiegend *3-Äthoxy-3'-oxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_4$, 264°, dessen *Acetylverb.*, $C_{19}H_{16}O_5$, bei 126 bis 127° schm., digem Kochen *3,3'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$, welches Kristallwasser verliert, bei 277 bis 278° schm. und eine $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, Smp. 152 bis 153°, liefert. *Fro.*

owski, St. v. Kostanecki und J. Tambor. Synthese xyflavons [Apigenins] [2]). — Aus den Arbeiten von Linden-ichten und aus seinen eigenen hat Perkin geschlossen, in ein *1,3,4'-Trioxyflavon* (I) sei. Mit dieser Ansicht halten des Apigenins, Bildung eines Tribenzoats, Bildung b., Spaltung in Phloroglucin und p-Oxyacetophenon,

—

22—325. — [2]) Daselbst, S. 1988—1997.

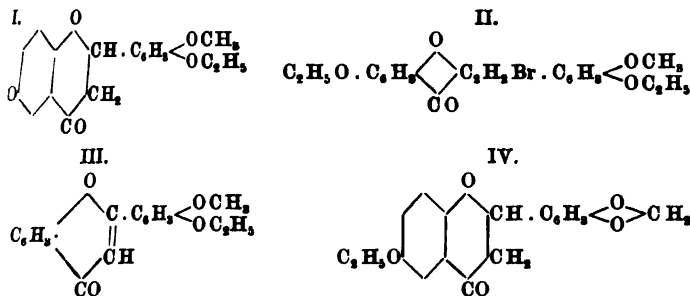
bzw. p-Oxybenzoësäure und Essigsäure überein. Das Auftreten von Protokatechusäure bei der Spaltung mit KOH ist allerdings nur schlecht mit der Formel in Einklang zu bringen. Vff. stellen nun *1,3,4'-Trioxyflavon* (I) synthetisch dar. *Anissäureäthylester* und *Chloracetophenontrimethyläther* werden mit Na in Xylollsg. auf 220° erhitzt und liefern so *2,4,6,4'-Tetramethoxybenzoylacetophenon*, $(H_3CO)_3.C_6H_2.CO.CH_2.CO.C_6H_4OCH_3$, farblose Tafeln oder Nadeln, Smp. 91°, welches beim Eintragen in warme HJ in *1,3,4'-Trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_5$, in Rosetten gruppierte Nadeln aus A., Smp. 156°, verwandelt wird. Mehrstündiges Kochen mit starker HJ spaltet die Methoxyle ab und ergibt *1,3,4'-Trioxyflavon* (I), $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 347°, welches gebeizte Baumwolle *nicht anfärbt*. *Apigenin* schm. indessen nach Vongerichten bei 292 bis 295° und verhält sich auch anders beim Acetylieren, indem es mit Acetylchlorid kein kristallisierendes Prod. liefert, während 1,3,4'-Trioxyflavon leicht in *1,3,4'-Triacetoxyflavon*, $C_{21}H_{16}O_8$, Smp. 181 bis 182°, übergeht. Ein weiterer Vergleich des Verhaltens der natürlichen und der synthetischen Verb. ergibt folgendes: *3,4'-Dimethoxy-1-oxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_5$, schm. bei 170° bis 171°; *Apigenindimethyläther* schm. nach Perkin bei 171 bis 172°; *3,4'-Dimethoxy-1-acetoxyflavon*, $C_{19}H_{16}O_6$, schm. bei 193 bis 194°, Acetylapigenindimethyläther nach Perkin bei 195 bis 196°; *3,4'-Diäthoxy-1-oxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_5$, schm. bei 163 bis 164°, Apigenindiäthyläther nach Perkin bei 161 bis 162°; *3,4'-Diäthoxy-1-acetoxyflavon*, $C_{21}H_{20}O_6$, schm. bei 148 bis 149,5°, die entsprechende Apigeninverb. bei 181 bis 182°. Der Umstand, daß, obwohl die Ausgangsmaterialien verschieden zu sein scheinen, drei Derivate die gleichen Smpp. zeigen, veranlaßt Vff. zu der Ansicht, daß Apigenin keine einheitliche Substanz sei und dies um so mehr, als Perkin angibt, daß bei der Spaltung des Apigenindimethyläthers keine Protokatechusäure entstehe. — Vff. stellen nun mit einem Präparat von Vongerichten fest, daß aus demselben durch längeres Kochen mit HJ ein Prod. von anderer Löslichkeit erhalten werden kann, welches Tonerdebeizen stark gelb anfärbt, und schließen daraus, daß in der Petersilie außer dem Glycosid, welches 1,3,4'-Trioxyflavon enthält, ein anderes vorkommt, das den Protokatechusäurerest enthält. Nun werden 10 g Apiin von Merck in einem Liter sd. W. langsam mit konz. HCl versetzt, bis klare Lsg. erfolgt, und dann noch so viel HCl hinzugefügt, daß dieselbe 216 g beträgt. Hierbei resultiert ein *1,3,4'-Trioxyflavon*, das schon ziemlich rein ist (Smp. 343°). Längeres Kochen dieses Rohprod. mit HJ und Kristallisationen aus A. liefern ein ganz reines Trioxyflavon, dessen Derivate mit denen des synthetischen Prod. durchaus identisch sind. Die erste alkoh. Mutterlauge aber enthält in geringer Menge den Stoff, der gebeizte Streifen intensiv anfärbt. Demnach sind reines Apigenin und 1,3,4'-Trioxyflavon identisch. *Fro.*



St. v. Kostanecki und Th. Schmidt. Über das 2,3',4'-Trioxyflavon[1]). — Das 2,3',4'-Trioxyflavon enthält einen Hydrochinonkern und färbt übereinstimmend mit den Ansichten von Kesselkaul und

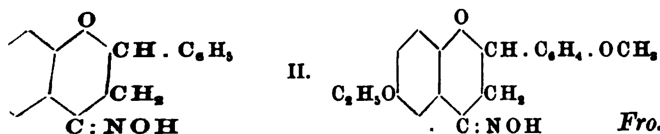
[1]) Ber. 33, 326—330.

Kostanecki Tonerdebeizen gelb an. Die Alkyläther des 2, 3′, 4′-Trioxyflavons werden aus den entsprechenden Flavanonen dargestellt, letztere erhält man aus *Chinacetophenonmonoäthyläther* und den Alkyläthern des *Protokatechualdehyds* durch konz. KOH. So erhält man bei Verwendung von Äthylvanillin *2, 4′-Diäthoxy-3′-methoxyflavanon* (I), $C_{20}H_{22}O_5$, weiße ‹adeln aus A., Smp. 127 bis 128°, welche durch Br in CS_2 in *2, 4′-Di-'hoxy-3′-methoxybromflavanon* (II), $C_{20}H_{21}BrO_5$, Smp. 133°, übergeführt ›rden. Starke KOH spaltet aus dem Bromid HBr ab und verwandelt in *2, 4′-Diäthoxy-3-methoxyflavon* (III), $C_{20}H_{20}O_5$, weiße Nadeln aus Smp. 168°, welches durch Natriumäthylat zu Chinacetophenonmono-yläther und Äthylvanillinsäure gespalten werden kann.



rhält man bei Verwendung von Piperonal *2-Äthoxy-3′, 4′-methylen-anon* (IV), $C_{18}H_{16}O_5$, Smp. 144°, weiße Nadeln, die sich in H_2SO_4 [mit roter Farbe lösen, und aus diesem Flavanon über ein nicht Bromid das *2-Äthoxy-3′, 4′-methylendioxyflavon*, $C_{18}H_{14}O_5$, ›. Beide alkylierte Flavone werden durch konz. HJ zu *2, 3′, 4′-'on*, $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 328°, dessen *Acetylverb.* bei 208 bis 209° oalten. *Fro.*

. **Kostanecki.** Über die Oxime einiger Flavanone[1]). — ınd Flavone, welche den γ-Pyronring enthalten, geben keine ffe mit Dihydro-γ-Pyronring, wie z. B. die Flavanone, geben Oxime. So werden dargestellt das *Oxim des 2-Äthoxy-*›, $C_{17}H_{17}O_3N$, Smp. 185 bis 186°, das Oxim des *2-Äthoxy-vanons* (II), $C_{18}H_{19}O_4N$, Smp. 190 bis 191°, und dessen $C_{20}H_{21}O_5N$, Smp. 168°.



Fro.

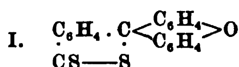
›e. **Über Euxanthinsäure**[2]). — Spiegel hat gezeigt, :hinsauren Salze sich von der Formel $C_{19}H_{18}O_{11}$ und ahydridformel $C_{19}H_{16}O_{10}$ ableiten. Kalium- und Baryum-f. von Heyer analysieren ließ, entsprechen der Auf-piegel, das Silbersalz aber entspricht der Formel er ***Methylester***, Smp. 212°, der Formel $C_{19}H_{15}O_{10}.CH_3$

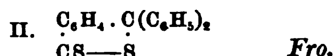
—

ı83—1484. — [2]) Daselbst, S. 3360—3362.

und der *Äthylester*, Smp. 198°, der Formel $C_{19}H_{15}O_{10}.C_2H_5$. Beide Ester sind gelb und liefern bei der Spaltung nicht etwa alkylierte Euxanthone, sondern *Euxanthon* selbst. Diese Ester geben übrigens mit Jod Prodd., welche fast 2 At. Jod auf ein Mol. Ester enthalten, und ein ähnliches Verhalten wie Jodstärke und Jodcholsäure zeigen. Die Untersuchungen der Jodprodd. und die folgenden sind in Gemeinschaft mit Aders ausgeführt. Die Ester werden beim Acetylieren in farblose Acetylprodd. verwandelt, die sich nicht von den Estern, sondern vom Anhydrid, $C_{19}H_{16}O_{10}$, ableiten. In alkal. Lsg. wird die Euxanthinsäure durch Benzoylchlorid in Benzoate des Anhydrids verwandelt, die an Benzoylgruppen reichste Verb. entspricht der Formel $C_{19}H_{11}O_{10}(C_7H_5O)_5$. *Fro.*

Richard Meyer und J. Szanecki. Über einige Thioderivate der Di- und Triphenylmethanreihe [1]). — Durch Schmelzen von P_2S_5 mit Fluoran entsteht *Dithiofluoran* (I), $C_{20}H_{12}S_2O$, rote Prismen, Smp. 156°, welches durch Kochen mit alkoh. KOH in Fluoran zurückverwandelt wird. Diphenylphtalid liefert mit P_2S_5 *Dithiodiphenylphtalid* (II), $C_{20}H_{14}S_2$, rotgelbe Nadeln, l. in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz.

I. 

II.  *Fro.*

Richard Meyer. Über die chromophoren Eigenschaften des Schwefels [2]). — Die vorliegende Arbeit deckt sich inhaltlich mit den Arbeiten von Richard Meyer und J. Szanecki: Über gefärbte Schwefelverbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe [3]). *Fro.*

Pyridingruppe.

G. W. Chlopin. Die organischen Basen des russischen Erdöls [4]). — Vf. zieht aus seinen Versuchen folgende Schlußfolgerungen. Das kaukasische Rohpetroleum und das Masut enthalten 0,005 bis 0,006 Proz. *Pyridinbasen*. Die sechs verschiedenen *Naphtapyridinbasen*, die als Pt-Salze ausgeschieden wurden, hatten Mol.-Geww. von 104 bis 308. Die Naphtabasen haben die allgemeine Zus. $C_nH_{2n-15}N$, wobei die komplizierteste *Naphtabase* mit der Formel $C_{22}H_{29}N$ übereinstimmt und ein *Pt-Salz*, $(C_{22}H_{29}NHCl)_2PtCl_4$, bildete. Die Naphtabasen sind giftig für Fische, unschädlich für Meerschweinchen usw. und haben keine desinfizierenden Eigenschaften. *Tr.*

Frederic Charles Garrett und John Armstrong Smythe. Die Basen, welche im schottischen Schieferöl enthalten sind [5]). — Obgleich die im Kohlenteer enthaltenen Basen genügend untersucht sind, so gilt doch nicht ein gleiches von dem genannten Öle. — Vff. haben sogenannte grüne Naphta, welche bei der Dest. von Schiefer neben Gas, NH_3, Ammoniakwasser und Koks erhalten wird, mit $^1/_4$%iger H_2SO_4 gewaschen, dann wurden durch Dampf ölige Beimengungen abgeblasen

[1]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 96—98; Ref. Chem. Centr. 71, II, 575. — [2]) Naturw. Rundsch. 15, 465—467. — [3]) Ber. 33, 2570—2586; dieser JB., S. 1215. — [4]) Ber. 33, 2837—2841. — [5]) Chem. News 82, 277.

und nach dem Zusatz von NaOH mit überhitztem Wasserdampf die Basen abgetrieben. Die l. Basen des Destillats wurden hierauf durch festes Alkali abgeschieden und nach dem Trocknen mit festem KOH fraktioniert destilliert. Bei der Dest. gingen etwa 25 Proz. unter 170° und 46 Proz. zwischen 170 und 205° über. Das basische Öl wurde dann wiederholt fraktioniert und das Gemisch der Basen in den niedrig sd. Anteilen mit $HgCl_2$ gefällt und die erhaltene Salzmischung fraktioniert kristallisiert. Nachgewiesen wurden *α-Picolin* (Sdp. 128°), symmetrische *Collidine* (α,γ,α'-Trimethylpyridin), sowie zwei Basen, welche die bisher noch nicht beschriebenen *Lutidine* (αβ- und αβ'-Dimethylpyridine) sein können. Die erste Base sd. bei 160° und gibt ein bei 208° unter Zers. schm. Pt-Salz, die zweite Base sd. bei 140° und bildet ein bei 73° schm. -Salz. *Tr.*

Berliner Holz-Comptoir in Berlin-Charlottenburg. Pyridinhaltiges Desinfektions- und Konservierungsmittel. [D. R.-P. Nr. 116358][1]). Pyridin wird in flüssigen, schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder in verdunstbaren pflanzlichen Ölen gelöst.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma „*Pyridinhaltiges Desinfektionsmittel*" [D. R.-P. Nr. 116359][2]) wird Pyridin in Seifenlsg. aufgelöst. Die Lsg. soll zur Desinfizierung von Pflanzen, Bäumen, Sträuchern u. dgl. verwendet werden.

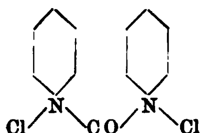
Nach einem weiteren Patent derselben Firma „*Pyridinhaltiges Desinfektions- und Konservierungsmittel*" [D. R.-P. Nr. 116360][2]) werden beiden Verfahren kombiniert, indem man eine Lsg. von Pyridin in Öl mit einer Seifenlsg. mischt. Das Präparat hält das Pyridin hartnäckiger zurück als reines W. und ist von lange andauernder Wirkung. *Oett.*

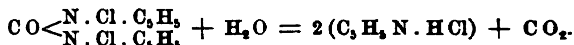
André. Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf Pyridin[3]). — Sättigt man trockenes Pyridin mit SO_2, so färbt sich die Fl. stark gelb und setzt entweder sofort oder nach dem Stehen H schöne gelbe Blätter ab, die sich sehr leicht zersetzen. Die ...ne *Verb.* $C_5H_5N.SO_2$ gibt, wenn sie in Lsg. mit metallischem ...ührung kommt, eine weiße Schicht auf dem Metall. Behandelt ... weiße, in W. suspendierte Masse mit H_2S und läßt das Filtrat ...n verdunsten, so erhält man nach nochmaliger Reinigung mit ...Kristalle eines *Pyridintrithionats*, $(C_5H_5N)_2S_3O_6H_2$. Tri- bzw. ...t des Pyridins hat Vf. schließlich dargestellt, indem er Pyridin ...O_2, dann mit H_2S sättigte. Zur Bereitung des Trithionats ...Pyridin mit der gleichen Menge W. vermischt. *Pyridintetra-* ...$H_5N)_2.H_2S_4O_6$, mit trockenem Pyridin oder in absolut alkoh. ...t, weiße Blätter, Smp. etwa 135°, ll. in W. und A. Das ...onat erhält man nach dieser Methode in schönen, durch- ...zerfließlichen Kristallen vom Smp. 105°. *Tr.*

...che Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft in ... Dresden. Verfahren zur Darstellung von chlorhaltigen ... Basen der Pyridinreihe. [D. R.-P. Nr. 109933][4]). — ...rid, $COCl_2$, Perchlormethylformiat, $CO.Cl.OCCl_3$, und

...21, 1613. — [2]) Daselbst. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 663—666; ...O, 1714—1716. — [4]) Patentbl. 21, 628.

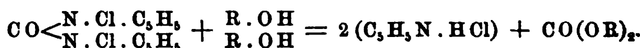
Hexachlordimethylcarbonat, $CO(OCCl_3)_2$, geben, mit den Basen der Pyridinreihe zusammengebracht, stets dasselbe Prod. So entsteht aus Pyridin die nebenstehende Verbindung. Die neuen Prodd. zersetzen sich mit W.:





$$CO<{N.Cl.C_5H_5 \atop N.Cl.C_5H_5} + H_2O = 2(C_5H_5N.HCl) + CO_2.$$

Mit Alkoholen und Phenolen erhält man Kohlensäureester:

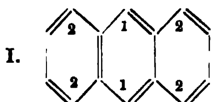


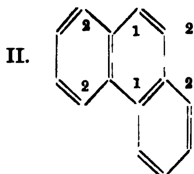
$$CO<{N.Cl.C_5H_5 \atop N.Cl.C_5H_5} + {R.OH \atop R.OH} = 2(C_5H_5N.HCl) + CO(OR)_2.$$

Die neuen Prodd. sollen zur Darst. von Kohlensäureestern und als W. abspaltende Agenzien verwendet werden. *Oett.*

C. Willgerodt. Zur Kenntnis der Nomenklatur und Schreibweise von Chinopyridinen und Chinochinolinen, zu denen die sogenannten „Phenanthroline" gehören [1]). — Vf. nennt *Chinopyridine* Verbb., die 1 Benzol- und 2 Pyridin- oder 1 Chinolin- und 1 Pyridinkern enthalten. Als *Chinochinoline* bezeichnet Vf. die Verbb., die sich als Chinolin bzw. Doppelchinoline auffassen lassen. In ihnen sind beide Pyridinkerne mit dem Benzolkern kondensiert. Zu dieser Klasse zählen auch die drei bis jetzt bekannten *Phenanthroline* mit ihren Abkömmlingen. Chinopyridine im engeren Sinne sind die Chinolinabkömmlinge, in denen der zweite Pyridinring mit dem Pyridin- und nicht mit dem Benzolkern des Chinolins zusammenhängt. Die Verkettung des zweiten, neugeschaffenen Pyridinkerns mit dem ursprünglichen Chinolinkern soll so zum Ausdruck gebracht werden, daß dasjenige C des Chinolins, mit dem das N-Atom des zutretenden Pyridinkernrestes zusammenhängt, zuerst, und das zu diesem C orthoständige C-Atom des Chinolinkerns, mit dem das vom N aus gezählte dritte C des neuen Pyridinringes verbunden ist, zu zweit aufgeführt wird, mit Hinzufügung der die Stellung der Chinolinkohlenstoffatome charakterisierenden Bezeichnungen: o-, m-, p-, a-; α-, β-, γ-. Beide Buchstaben sollen dann durch einen Doppelpunkt verknüpft werden. Durch Beispiele wird diese Bezeichnungsweise vom Vf. erläutert. Vf. läßt ferner die Frage experimentell prüfen, ob es möglich ist, Chino-m:p- und Chino-p:m-chinoline zu erzeugen. *Tr.*

C. Willgerodt. Zur Kenntnis der Ableitung und rationellen Benennung der gesamten „Chinopyridine" [2]). — Nach Vf. können bei den *Chinopyridinen* Verbb. vorkommen, die er als *Pseudoform* (I) bzw. *Normalform* (II) unterscheidet.

I. 

II. 

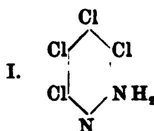
Zur weiteren Unterscheidung spricht Vf. von *Pyridinen* und *Isopyridinen*, wenn sich die N-Atome in Ringen befinden, die eine dreifache Doppelbindung aufzuweisen haben. *Pseudo-* und *Isopseudopyridine* nennt er dagegen diejenigen, wenn die N-Atome Glieder von Ringen mit nur zwei Doppelbindungen sind. Zur Kürzung der Schreibweise werden die Bezeichnungen ψ bzw. $i\psi$ gewählt.

---

[1]) Chemikerzeit. 24, 311—312. — [2]) Daselbst, S. 437—439.

Durch zahlreiche Beispiele wird diese vom Vf. vorgeschlagene Bezeichnungsweise erläutert. *Tr.*

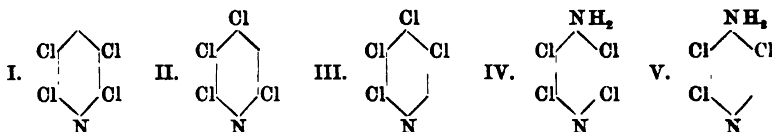
W. J. Sell und F. W. Dootson. Die Chlorderivate vom Pyridin. V. Teil. Die Konstitution der Citrazinsäure. Bildung des 2, 6-Dichlorpyridins und der 2,6-Dijodisonicotinsäure [1]). — Um einen weiteren Beweis dafür zu erbringen, daß in der *Citrazinsäure* die beiden OH-Gruppen sich in 2, 6-Stellung zum N befinden, wurden von den Vffn. folgende Versuche ausgeführt. Das durch mehrtägiges Stehen von *β*-Hydroxylutarsäureester mit starkem wäss. NH_3 bereitete *β-Hydroxyglutaramid*, H.CH($CH_2CONH_2)_2$, gab beim 3- bis 4stündigem Erhitzen mit PCl_5 s Hauptprod. ein bei 143 bis 144° schm. Prod. (Trichloraminopyridin), lches beim Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5 im Rohr auf 220 bis 230° ein 174 bis 175° schm. *Tetrachloraminopyridin*, $C_5H_2N_2Cl_4$, liefert, dem Formel I entspricht. Diese Verb. kristallisiert in langen Nadeln, in kalter konz. H_2SO_4 ll. sind. Durch Einw. von PCl_5 Citrazinsäure erhält man Dichlorisonicotinsäure, diese mit NH_3 die Chloraminoisonicotinsäure, welche beim ndigen Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 210 bis 220° bei 174 bis 175° schm. *Tetrachlor-2-aminopyridin* :. Letzteres ist mit der aus *β*-Hydroxyglutarsäure nenen Substanz identisch. Behandelt man die Lsg. von Chloraminotinsäure in konz. H_2SO_4 mit N_2O_3 und gießt die Rk.-Fl. nach Erwärmen in W., so gelangt man zur *6-Chlor-2-hydroxyisoäure*, die durch ihren *Methylester*, $C_7H_6O_3NCl$ (Smp. 189 bis identifiziert wurde. Wird diese Chlorhydroxyisonicotinsäure mit kem NH_3 im Rohr auf 170 bis 180° erhitzt, so erhält man die *-2-hydroxyisonicotinsäure*, $C_6H_6O_3N_2$. Dieselbe verkohlt ohne und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln wl. *Ag*be Nadeln. Erhitzt man die Aminohydroxyisonicotinsäure mit Rohr einige Stunden auf 230 bis 240°, so entsteht Tetrachloryridin (Smp. 174 bis 175°), das mit dem 2-Aminotetrachlorentisch ist. Kocht man 2, 6-Dichlorisonicotinsäure mit HJ am ühler, so kommt man zur *2,6-Dijodisonicotinsäure*, $C_6H_3O_2NJ_2$, bis 196°, von der das NH_4-, K-, Na-, Ca-, Ba-, Pb-, Fe-, Cu-, Cdlz beschrieben sind. Mit $AgNO_3$ liefert das NH_4-Salz der icotinsäure ein aus W. gut kristallisierendes Ag-Salz, das Trocknen beim Erhitzen im CO_2-Strome das *2, 6-Dichlor-* H_3NCl_2 (farblose, bei 87 bis 88° schm. Schuppen), liefert, dem aus Pyridin durch Einw. von PCl_5 erhaltenen Diidentisch ist. *Tr.*



ell und F. W. Dootson. Die Chlorderivate des Pyridins. nstitution der Tetrachlorpyridine [2]). — Von den drei bechlorpyridinen ist mit Sicherheit nur die Konstitution des 1° schm. Prod. als der Formel I entsprechend erkannt den anderen beiden noch bekannten Prodd. wurde anß das vom Smp. 21 bis 22° der Formel III und das vom 0° der Formel II entspreche. Um nun die Konstitution 22° schm. *Tetrachlorpyridins* zu ergründen, haben Vf.

c. J. 77, 233—239. — [2]) Daselbst, S. 1—4.

dasselbe mit alkoh. NH_3 auf 130 bis 140° erhitzt und gelangten hierbei zum *Aminotrichlorpyridin*, $C_5HNCl_3.NH_2$, dünne, bei 153 bis 153,5° schm. Nadeln. Diese Verb. ist unl. in kaltem W., l. in organischen Lösungsmitteln und in mäßig verdünnten Mineralsäuren.



Sie sublimiert und ist mit Wasserdampf flüchtig. In alkoh. Lsg. gibt sie mit $HgCl_2$ ein Additionsprodukt (lange, seideglänzende, bei 213 bis 214° schm. Nadeln). *Pt-Salz*, $(C_5HNCl_3NH_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$, dicke, goldene Nadeln. Erhitzt man Aminotrichlorpyridin mit PCl_5 im Rohr auf 220 bis 230°, so gelangt man zum *Aminotetrachlorpyridin*, $C_5H_2N_2Cl_4$, farblose Platten, Smp. 214 bis 215°. Dieses Aminotetrachlorpyridin ist aber identisch mit einem von Stokes und Pechmann beschriebenen Prod., dem die Formel IV zukommt. Da ferner das Aminotrichlorpyridin nur der Formel V entsprechen kann, wie aus den Untersuchungen der genannten Forscher sich ergibt, so bleibt somit für das bei 21 bis 22° schm. Tetrachlorpyridin nur die Konstitutionsformel III über. *Tr.*

W. J. Sell und F. W. Dootson. Chlorderivate des Pyridins. VI. Teil. Orientierung einiger Aminochlorpyridine [1]). — Um in dem bei 159 bis 160° schm. Trichloraminopyridin, welches ein *3, 4, 5-Trichlor-2-aminopyridin* darstellt, die Konstitution zu ermitteln, ließen Vff. PCl_5 auf dasselbe im Rohr bei 220 bis 225° einwirken und gelangten zu dem schon beschriebenen, bei 174 bis 175° schm. *Tetrachlor-2-aminopyridin* [2]). Löst man das 3, 4, 5-Trichlor-2-aminopyridin in mäßiger Wärme in 80%iger H_2SO_4 und fügt nach dem Abkühlen die theoretische Menge KNO_2 zu, so kommt man zum *3, 4, 5-Trichlor-2-hydrooxypyridin*, $C_5H_2OCl_3$. lange, farblose Nadeln (aus W.). Beschrieben sind das NH_4-, K-, Na- und Ag-Salz. Beim Erhitzen von 3, 4, 5-Trichlor-2-hydroxypyridin mit PCl_5 auf 182° wurde *2, 3, 4, 5-Tetrachlorpyridin* (Smp. 21 bis 22°) erhalten. Wird *3, 5, 6-Trichlor-2-aminopyridin* mit PCl_5 und $POCl_3$ im Rohr auf 220 bis 225° erhitzt, so gelangt man zum Tetrachlor-2-aminopyridin (Smp. 174 bis 175°). *Tr.*

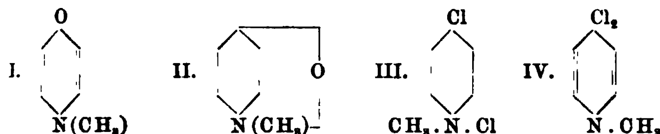
E. Dehnel. Einwirkung von Brom auf β-Picolin [3]). — Vf. hat β-Picolin in Ggw. von konz. HCl mit Br 10 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt, und da die freie bromierte Säure sehr zersetzlich ist, dieselbe als Pikrat isoliert. Das wiederholt aus Bzl. umkristallisierte *Pikrat des β-Brompicolins*, $C_{12}H_9O_7N_4Br = C_6H_6NBr.C_6H_3N_3O_7$, bildet kleine, rosettenförmig angeordnete, bei 114° schm. Nädelchen. Kocht man dieses Pikrat mit W. 2 Stdn. am Rückflußkühler, so gelangt man zu dem *Pikrat des β-Picolylalkins*, $C_{12}H_{10}O_8N = C_6H_6N(OH).C_6H_3N_3O_7$, seidenweiche, gelbe Nadeln, Smp. 128°. Das mit NaOH zerlegte Pikrat gab geringe Mengen des Alkins, dessen *Au-Salz*, $C_6H_7NO.HCl.AuCl_3$.

---

[1]) Chem. Soc. J. **77**, 771—774. — [2]) Daselbst, S. 233; vgl. Ref. S. 1523. — [3]) Ber. **33**, 3498—3500.

gelbe, bei 136 bis 137° schm. Nädelchen, dessen *Pt-Salz*, $(C_6H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, braunrote, rhombische Täfelchen bildet, Smp. 193 bis 195°. Bei der Einw. von Br auf *β*-Picolin bilden sich auch noch höhere Bromsubstitutionsprodd., eine leicht bewegliche Fl. (40 bis 50°) und ein festes Prod. (Sdp. 90 bis 100°). Beide Prodd. scheinen annähernd gleich zusammengesetzt zu sein. Möglicherweise entspricht der feste Körper der Zus. $C_{12}H_{10}N_2Br_5$. *Tr.*

Hermann Decker. Zur Konstitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen [1]). — Für die *Pyridone* sind verschiedene Konstitutionsformeln bekannt. Einerseits werden sie als Ketonverbb. (I), andererseits als Verbb. mit einem Brückensauerstoffatom (II) betrachtet. Die letztere Annahme, wonach sie als quaternäre Ammoniumverbb. anzusehen wären, widerspricht aber ihrem Verhalten in der Wärme.



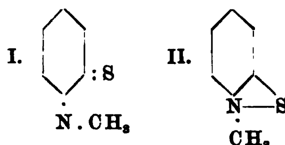
Sie destillieren unzers., z. B. sd. Methylchinolon bei 325° unter sehr geringer Zers. Dies ist aber nur mit der stabilen Ketonformel zu erklären. Nach Vf. lassen sich auch einige für die andere Auffassung sprechende Beobachtungen im Sinne der Ketonformel erklären. Daß bei Einw. von PCl_5 auf Pyrindone Chlormethylate von chlorierten Basen III) und nicht Verbb. von Formel IV entstehen, wird verständlich, solange die Möglichkeit, die labile Form IV zu erhalten, nicht nachgewiesen st. Wahrscheinlich wirkt PCl_5 gar nicht auf die freien Pyridone, ondern auf eine doppelsalzartige Verb. von Pyridon und PCl_5 ein. Daß erner *α*-Pyridone nicht wie die *γ*-Pyridone Chlormethylate geben, liegt aran, daß im ersten Falle CH_3Cl abgespalten wird infolge der leichten ersetzlichkeit der *α*-Chlormethylate. Gegen die Annahme eines Brückenuerstoffs spricht auch die von Knorr ausgeführte Einw. von Benzoyllorid und Jodmethyl auf *α*- und *γ*-Chinolone. Auch die Entstehung r Alkylpyridone aus den Jodalkylaten durch Oxydation der aus den mmoniumhydroxyden durch Umlagerung entstehenden Oxydihydrosen ist mit einer Brückensauerstoffformel nicht in Einklang zu bringen. . gibt dann noch die Formeln an, wie die Verbb., die durch Einw. von ilin bzw. Naphtylamin auf Chloracridinchlormethylate entstehen, auffassen sind. Obgleich die Existenz einer labilen Brückenform nicht wiesen ist, so ist eine solche Form doch bei niederer Temperatur nach theoretisch denkbar. *Tr.*

W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert. Untersuchungen der Pyridinreihe II [2]). — Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den altigen Abkömmlingen des Pyridins. *α-Pyridylmercaptan (α-Thioidon)*, $C_5H_5NS = C_5H_4N.SH$ oder $C_5H_4(S)NH$, erhält man, wenn auf *α*-Chlorpyridin 20%ige alkoh. KSH-Lsg. bei 130 bis 140° tdn. lang reagieren läßt. Gelbe, bei 125° schm. Prismen, die sich erd. Mineralsäuren mit gelber Farbe, in konz. Säuren sowie verd.

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 266—270. — [2]) Ber. 33, 1556—1566.

Alkalien farblos lösen. Gibt mit den meisten Schwermetallsalzen mehr oder weniger gefärbte Niederschläge. *Kupferoxydulsalz*, $(C_5H_4NS)_2Cu_2$, rotgelbes Salz, mit Cu-Acetat bereitet, Filtrat enthielt H_2SO_4 und α-Pyridinsulfosäure. *α-Methylpyridylsulfid*, $C_5H_4NSCH_3$, aus dem Mercaptan mit CH_3J dargestellt, Öl, Sdp. 197°; *Jodhydrat*, $C_6H_7NS.HJ$, weiße, bei 155 bis 157° schm. Kristalle; *Chlorhydrat*, weiße Kristalle; *Pt-Salz*, Smp. 185 bis 187°; *Pikrat*, gelbe, bei 155° schm. Kriställchen. Oxydation des Mercaptans mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. gibt *α-Methylpyridylsulfon*, $C_5H_4NSO_2CH_3$, Öl, Sdp. 325°. Bildet mit $HgCl_2$ die *Verb.* $(C_6H_7NSO_2)_2HgCl_2$, weiße, bei 125° schm. Kristalle. Chloressigsäure wirkt auf die Chlf.-Lsg. des Mercaptans ein unter Bildung von *α-Pyridylthioglycolsäure*, $C_5H_4N.S.CH_2.COOH$, gelbliche, bei 127° schm. Kristalle; *Chlorhydrat*, $C_7H_7NSO_2.HCl$, gelbliche, bei 166 bis 167° schm. Kristalle. Jod macht aus dem Alkalisalz des Mercaptans *α-Pyridyldisulfid*, $(C_5H_4NS)_2$, frei. Lange weiße, bei 57 bis 58° schm. Nadeln, bildet ein *Pt-Salz* (Smp. 150°), sowie ein *Pikrat* (Smp. 119°). Beim Erwärmen des Mercaptans mit verd. HNO_3 entsteht *α-Pyridinsulfosäure*, $C_5H_4N.SO_3H$, weiße Nadeln, Smp. 239 bis 240°, bildet ein kristallisiertes Ba-, sowie Ag-Salz. Aus γ-Chlor-αα'-lutidin und KSH erhält man *αα'-Lutidylmercaptan (γ-Thio-αα'-lutidon)*, $C_5H_2(CH_3)_2N.SH$ oder $C_5H_2(CH_3)_2(S)(NH)$, bräunlichgelbe Kristalle, Smp. 224°; *Chlorhydrat*, Smp. 258°; *Pikrat*, Smp. 179°; *Verb.* $C_7H_9NS.HgCl_2$. *αα'-Lutidyl-γ-methylsulfid*, $C_7H_8N.SCH_3$, farbloses, erstarrendes Öl, Smp. 51°, Sdp. 233°, bildet ein gelbliches öliges Hydrat, $C_8H_{11}NS + 3H_2O$; *Jodhydrat*, $C_8H_{11}NS.HJ$, gelbe Nadeln, Smp. 224 bis 225°; *Bichromat*, rotbraune Kriställchen, Smp. 160° unter Zers.; *Pt-Salz*, gelbe, bei 245° unter Zers. schm. Kriställchen; *Pikrat*, citronengelbe Nadeln, Smp. 169°. *αα'-Lutidyl-γ-methylsulfon*, $C_7H_8N.SO_2CH_3$, lange, weiße, seideglänzende Nadeln; *Pt-Salz*, Smp. 226°; *Bichromat*, Smp. 119° unter Zers.; *Pikrat*, Smp. 221° unter Zers. *Lutidylacetonylsulfid*, $C_7H_8N.S.CH_2.COCH_3$, aus Chloraceton und Mercaptan dargestellt, weiße, glänzende Nadeln, Smp. 83 bis 84°; *Chlorhydrat*, Smp. 225° unter Zers.; *Pt-Salz*, $(C_{10}H_{13}NSO)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, Smp. 126 bis 127°; *Pikrat*, Smp. 181 bis 182°; *Oxim*, $C_{10}H_{14}N_2SO$, weiße Kristalle, Smp. 122 bis 123°; *αα'-Lutidyl-γ-sulfid*, $C_7H_8N.S.C_7H_8N$, aus dem K-Salz des Mercaptans und Chlorlutidin bzw. aus letzterem und K_2S bereitet, bildet es weiße Kristalle (aus Ligroin), Smp. 82 bis 83°; *Pt-Salz*, Smp. 268°; *Pikrat*, $(C_{14}H_{16}N_2S).2C_6H_3N_3O_7$, schwefelgelbe, bei 206 bis 207° schm. Kristalle; *Bichromat*, purpurrote, bei 180° explosionsartig sich zers. Kristalle. *Di-αα'-lutidyl-γ-sulfon*, $C_7H_8N.SO_2.C_7H_8N$, aus vorigem Sulfid mit $KMnO_4$ erhalten, lange weiße, bei 114° schm. Nadeln. Das Sulfon ist eine zweisäurige Base. *Nitrat*, Smp. 175° unter starker Zers.; *Pt-Salz*, Smp. 262° unter Zers.; *Bichromat*, Smp. 185° unter Zers.; *Dipikrat*, Smp. 185° unter Zers.; *Monopikrat*, Smp. 193 bis 194°. *α,α'-Lutidyl-γ-disulfid*, $(C_7H_8NS)_2$, bei 57° schm. Kristalle (aus Ligroin), zweisäurige Base; *Pt-Salz*, $C_{14}H_{16}N_2S_2.H_2PlCl_6$; *Bichromat*, rotgelbe, bei 250° sich zers. Kristalle; *Pikrat*, Smp. 184° unter Zers. Das Disulfid wird durch H_2S zum Mercaptan red. *αα'-Lutidyl-γ-sulfosäure*, $C_7H_8N.SO_3H$, aus dem Mercaptan durch Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lsg. bereitet, weiße Kristalle, bildet kristallinisches Ba- sowie Ag-Salz. *Tr.*

A. Gutbier. Über Thio-N-methyl-pyridon und Chinolon [1]). — Vf. hat auf Veranlassung von O. Fischer die Thioderivate des N-Methyl-γ-pyridons und Chinolons dargestellt, um deren Verhalten gegen NH_2OH zu prüfen. Beide reagierten damit jedoch weder in neutraler noch in alkalischer Lsg. N-*Methylthiopyridon*, C_6H_7NS (I und II). Zur Darst. dieses Körpers wurde N-Methylpyridon mit P_2S_5 4 bis 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Gelblichweiße Blättchen (aus W.), Smp. 89 bis 90°, unzers. destillierbar. Salzsäure-Lsg. gibt mit $HgCl_2$ einen weißen, mit $PtCl_4$ einen rotgelben, mit $AuCl_3$ einen hellgelben Niederschlag. N-*Methylthiochinolon*, $C_{10}H_9NS$. Zollange, spitze, grünlichgelbe Nadeln oder Prismen, Smp. 118°, besitzt schwach basische Eigenschaften. *Tr.*

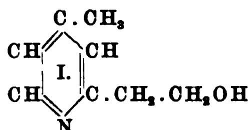


Ludwig Ternájgó. Über eine neue Darstellungsweise der γ-Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben [2]). — Zur Darst. der *γ-Pyridincarbonsäure* ging Vf. von der *Cinchomeronsäure* aus, führte dieselbe in den *sauren Methylester der Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N.(COOCH_3).COOH$, vom Smp. 154° über und destillierte das daraus bereitete *Ag-Salz* im H-Strome, wobei unter Abspaltung von CO_2 *Isonicotinsäuremethylester (γ-Pyridincarbonsäuremethylester)*, $C_5H_4N.COOCH_3$, entsteht. Letzterer bildet eine wasserklare, leicht bewegliche Fl., Sdp.$_{20}$ 104°, Sdp. 207 bis 209° unter minimaler Zers., erstarrt bei etwa 1,5° zu feinen, weißen Nadeln, die bei etwa 8,5° schm. Die freie *γ-Pyridinmonocarbonsäure*, $C_5H_4N.COOH$, erhält man beim Verseifen des Esters mit 4 bis 5%igem KOH. Dieselbe wurde durch ihren Smp. 310°, sowie ihr Pt-Salz, $(C_6H_5NO_2)_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$, als Isonicotinsäure identifiziert. *Chlorhydrat des Isonicotinsäuremethylesters*, $C_5H_4N.COOCH_3 + HCl$, entsteht beim Mischen der konz. wäss. Lsg. mit HCl und bildet große weiße Tafeln und Nadeln, die sich bei 257° zers. *Chloroplatinât*, $C_{14}H_{16}O_4N_2PtCl_6$, prachtvoll glänzende, orangerote Nadeln, Smp. 174 bis 175°. *Jodmethylat*, $C_5H_4N.COOCH_3.JCH_3$, entsteht bei Einw. von CH_3J unter Eiskühlung. Prachtvoll scharlachrote lange Nadeln oder Prismen, die bei 179° sich bräunen und bei 183 bis 184° sich zers. Wird das Jodmethyl- oder das Chlormethyladditionsprod. des Isonicotinsäureesters mit AgOH geschüttelt, so erhält man das *Isonicotinsäuremethylbetaïn*, $C_7H_7.NO_2 + H_2O$, in schönen, glänzenden, langen Nadeln (aus wäss. Lsg. beim Eindunsten im Vakuum), Smp. 264°. *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt + H_2O$, lange, glänzende, rote Nadeln, triklin, $a:b:c = 0{,}7242:0{,}8439:1$. Sättigt man bei 0° Methyl-A. mit NH_3 und läßt diese Lsg. auf den Isonicotinsäuremethylester im Rohr bei 140 bis 150° einwirken, so gelangt man zum *Isonicotinsäureamid*, $C_6H_6ON_2$, perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzl.), Smp. 155,5 bis 156° (Bertelsmann gibt den Smp. 117° an). *Tr.*

Otto Engels. Über Anlagerung von Formaldehyd an αγ-Lutidin und Spaltung des αγ-Lupetidins in seine optischen Isomeren [3]). — Vf. hat, indem er *αγ-Lutidin* mit 40%igem Formaldehyd 10 bis 12 Stdn. im Rohr

[1]) Ber. 33, 3358—3359. — [2]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 355—369. — [3]) Ber. 33, 1087—1090.

auf 135 bis 140° erhitzte, das *αγ-Lutidylalkin*, $C_8H_{11}ON$ (I), dargestellt. Die freie Base bildet eine dicke, ölige, scharf riechende Fl., Sdp.$_{16}$ 130 bis 132°. *Pt-Salz*, $(C_8H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$, kleine Täfelchen; *Au-Salz*, $(C_8H_{11}ON.HCl)AuCl_3$, feine, gelbe Nädelchen. *αγ-Lupetidin*, wurde aus gereinigtem *αγ*-Lutidin mit Na in A. erhalten. Die Base ist inaktiv und läßt sich durch Versetzen mit d- und l-Weinsäure spalten. *Rechtsweinsaures Salz*, Smp. 49 bis 50°. Die freie Base (D. 0,845) gab ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 23,17°$. Die linksdrehende, aus dem entsprechenden *linksweinsauren Salz* (Smp. 49 bis 50°) isolierte Base (D. 0,885) zeigte das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -21°$. *Tr.*



A. Ladenburg und K. Scholtze. Über $\alpha\alpha_1$-Methylpyridincarbonsäure[1]). — Das aus der Fraktion 142 bis 147° mit Hilfe des Hg-Salzes leicht rein zu gewinnende *$\alpha\alpha_1$-Lutidin* haben Vff. durch Oxydation mit 3 %iger $KMnO_4$-Lsg. bei 50 bis 60° oxydiert und die hierbei entstehende *α-Picolin-α-carbonsäure* mit Hilfe des in hellblauen Kristallen kristallisierenden *Cu-Salzes*, $(C_7H_6O_2N)_2Cu + H_2O$, isoliert. Das Cu-Salz zers. sich bei 252 bis 253°. Die freie Säure, $C_7H_7O_2N + H_2O$, bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 95° schm. *Tr.*

A. Pinner. Über Pyridincarbonsäuren[2]). — Vf. hat Pyridinbasen vom Sdp. 128 bis 148°, die aus einem Gemenge verschiedener Basen bestanden, mit $KMnO_4$ oxydiert und hat als Oxydationsprodd. die *drei Pyridincarbonsäuren*, die *αα'-Methylpyridincarbonsäure* und die *αα'-Pyridincarbonsäure* in größerer Menge rein erhalten können. Die αα-Methylpyridincarbonsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$, ist die einzige der sechs isomeren Säuren, die in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Die genannten Säuren, die nach der Oxydation als Kaliumsalze vorliegen, wurden zunächst durch die Cu-Salze, dann durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt und in reinem Zustande erhalten. Für die *αα'-Pyridindicarbonsäure* ist das schwer l. Salz, $C_7H_4NO_4K.C_7H_5NO_4 + 3H_2O$, charakteristisch, welches entsteht, wenn man das gewöhnliche K-Salz in der dreifachen Menge kalten W. löst und die Hälfte seines Gew. konz. HCl zufügt. Die bei 128 bis 134° sd. Anteile der Pyridinbasen enthalten hauptsächlich *α-Picolin* und eignen sich zur Bereitung der *Picolinsäure*, die bei 137 bis 142° sd. Anteile enthalten etwa gleiche Mengen *β-* und *γ-Picolin* neben wenig α-Picolin und sehr viel *Dimethylpyridin*, eignen sich zur Darst. der *Nicotinsäure* und *Isonicotinsäure*. Vf. hat ferner die Pyridincarbonsäuren esterifiziert und aus ihren Estern und Essigester durch Einw. von C_2H_5ONa die *Pyridoylessigester* dargestellt. Es gelang nur bei der γ-Säure, den freien Ester rein darzustellen, da dieser allein fest ist und die anderen flüssigen sich bei der Vakuumdest. zers. Kalium- und Cu-Salze lassen sich jedoch rein gewinnen. Die vom Vf. geplante Einw. von $C_2H_4Br_2$ auf Kaliumpyridoylessigester gab unerquickliche Rk.-Prodd. *Tr.*

A. Pinner und J. Lewin. Über αα'-Methylpyridincarbonsäure[3]). — Durch Oxydation der bei 135 bis 142° sd. Anteile der aus Stein-

[1]) Ber. 33, 1081. — [2]) Daselbst, S. 1225—1230. — [3]) Daselbst, S. 1230—1231.

kohlenteer isolierten Pyridinbasen mit $KMnO_4$ erhält man neben *β*- und *γ*-Pyridincarbonsäure die noch unbekannte *αα'-Methylpyridincarbonsäure*, $C_7H_7O_2N$. Lange, weiße, bei 84 bis 85° schm. Nadeln (aus Bzl.), ll. in W. und A. *Chlorhydrat*, $C_7H_7O_2N.HCl$, bei 138° schm. Blätter; *saures Sulfat*, $C_7H_7O_2N.H_2SO_4$, farblose, hexagonale Prismen; *Ba-Salz*, $(C_7H_6O_2N)_2Ba$, glänzende Blätter; *Cu-Salz*, $(C_7H_6O_2N)_2Cu$, mit 1 oder 2 H_2O, kristallisierend, blaue tafelförmige oder prachtvolle bläulich grüne Prismen. Bei der Oxydation liefert obige Säure die *αα'*-Pyridindicarbonsäure. *Tr.*

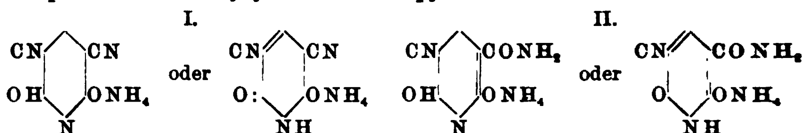
Alfred Kirpal. Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure [1]). — In einer früheren Arbeit [2]) hat Vf. einen sauren Ester der Chinolinsäure beschrieben, der besonders glatt durch Einw. von Methyl-A. auf Chinolinsäureanhydrid erhalten wird. Da dieser Ester bei 140° unter CO_2-Abspaltung in Nicotinsäuremethylester übergeht, so hatte ihn Vf. als einen *Chinolinsäure-β-methylester* angesprochen. Da nun die *Chinolin-α-ameisensäure* beim 3 stündigen Erhitzen mit absolutem Methyl-A. im Rohr auf 100° denselben Chinolinmonomethylester (zunächst als NH_4-Salz) liefert, den Vf. aus Chinolinsäureanhydrid und Methyl-A. bereitet hatte, und andererseits auch die von Philips beschriebene Chinolinaminsäure (Smp. 168,5°) aus dem Chinolinsäuremonomethylester bei Einw. von konz. wäss. NH_3 resultierte, so muß, da ein Ortswechsel bei obigen Rkk. sehr unwahrscheinlich ist, der früher als *β*-Ester bezeichnete Körper als *Chinolinsäure-α-methylester* angesprochen werden. Vf. hat ferner versucht, *αβ-Diaminopyridin*, von Chinolinsäure ausgehend, zu gewinnen, doch wurde hierbei das gewünschte Prod. nicht erhalten. Bei Ausführung dieses Versuches wurde aus Chinolinsäureanhydrid Chinolinaminsäure, *α*-Aminonicotinsäure, *α*-Aminonicotinsäureester und Aminonicotinsäureamid dargestellt. *α-Aminonicotinsäuremethylester*, $C_6H_5ON_2.OCH_3$, lange, weiße Nadeln, Smp. 85°. *α-Aminonicotinsäureamid*, $C_6H_7ON_3$, erhält man aus vorigem Ester, wenn man diesen in wenig Methyl-A. löst und die Lsg. mit bei 0° gesättigtem wäss. NH_3 in einer Druckflasche unter öfterem Schütteln stehen läßt. Farblose, prismatische Kristalle, Smp. 195°. Läßt sich aus W. kristallisieren und reagiert nicht bei Einw. von Methyl-A. unter Druck bei 100°. Läßt man *Cinchomeronsäuremonomethylester* mit konz. wäss. NH_3 24 Stunden stehen und leitet nach Verschwinden des NH_3-Geruches SO_2 in die das NH_4-Salz der Cinchomeronaminsäure enthaltende Fl. ein, so erhält man *Cinchomeronaminsäure*, $C_7H_6O_3N_2 + H_2O$, in Form weißer prismatischer Tafeln vom Smp. 170°. Gibt beim Schmelzen das bei 225° schm. *Cinchomeronsäureimid*. Erhitzt man die Cinchomeronaminsäure mit Methyl-A. im Rohr auf 100°, so gewinnt man *Cinchomeronsäuremethylester* zurück. *Tr.*

G. Errera. Kondensation des Cyanacetamids mit Chloroform [3]). — Vf. nimmt jetzt für die beiden Verbb., von denen die eine durch Einw. von C_2H_5ONa auf ein Gemisch von Cyanacetamid und Chlf., die andere aus der ersten durch Einw. von konz. H_2SO_4 entsteht, folgende Konstitutionsformeln (I und II) an. Das *NH_4-Salz* des *αα'-Dioxy-ββ'-dicyanpyridins* (bzw. des tautomeren Oxyketodicyandihydropyridins),

---

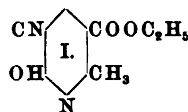
[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 731—738. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 766; vgl. JB. f. 1899, S. 2328. — [3]) Ber. 33, 2973—2976.

$C_7H_6O_2N_4 + H_2O$, kann aus HCl (1,1) ohne Zers. umkristallisiert werden. Vf. ist es nicht gelungen, das dem NH_4-Salz entsprechende Dioxydicyanpyridin zu gewinnen. *NH_4-Salz* des *αα'-Dioxy-ββ'-cyancarbonamidpyridins* (bzw. des tautomeren Oxyketocyancarbonamiddihydropyridins), $C_7H_8O_3N_4 + {}^1/_2 H_2O$, auch hier gelang die Isolierung des entsprechenden Dioxycyancarbonamidpyridins nicht.



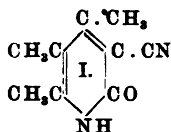
Beim starken Eindampfen der genannten Verb. mit viel überschüssiger KOH gelangt man beim nachherigen Ansäuern zum *Monoamid* der *αα'-Dioxy-ββ'-pyridindicarbonsäure*, $C_7H_6O_5N_2 = C_5HN(OH)_2(COOH)(CONH_2)$, weiße Nädelchen, Smp. 213° unter Zers. *Tr.*

G. Errera. Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen. III. Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid[1]). — Läßt man auf die Natriumverb. des Cyanacetamids Äthoxymethylenacetessigester einwirken und zers. dann den nach einigen Stunden abgeschiedenen Niederschlag mit HCl, so erhält man *α'-Oxy-β'-cyan-α-picolin-β-carbonsäureester*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (I), farblose, glänzende Blättchen (aus Weingeist), über das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_9O_3N_2K$ (Blättchen), gereinigt. Der Ester gibt beim Verseifen mit konz.



H_2SO_4 oder mit wäss. Alkali die *α'-Oxy-β'-carbonamid-α-picolin-β-carbonsäure*, $C_8H_8O_4N_2 = C_5HN.(CH_3)(OH)(CONH_2).COOH$, farbloses, kristallinisches Pulver (aus sd. W.). Erhitzt man obigen Ester oder vorgenanntes Amid mit HCl (1,1) 2 Stdn. im Rohr auf 120°, so gewinnt man die *α'-Oxy-α-picolin-ββ'-dicarbonsäure*, $C_8H_7O_5N + H_2O = C_5HN.(CH_3)(OH)(COOH)_2 + H_2O$, viereckige Blättchen (aus W.), Smp. 303°. Wird genannte Säure mit HCl im Rohre mehrere Stunden auf 120° oder kurze Zeit auf 130° erhitzt, so entsteht das Chlorhydrat des Oxypicolins. Das *αα'-Oxypicolin*, $C_6H_7ON = C_5H_3N(CH_3)(OH)$, bildet schlecht entwickelte Kristalle (aus Bzl.), Smp. 159°; *Chlorhydrat*, prismatische Kristalle; *Pt-Salz*, kristallinisch. Wäss. Oxypicolinlsg. gibt mit Br.-W. das *ββ'-Dibrom-αα'-oxypicolin*, $C_6H_5ONBr_2$, weiße Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei 238 bis 239° schm. *Tr.*

Icilio Guareschi. Ein neues Trimethylpyridin[2]). — Erhitzt man *β-Cyan-γβ₁α₁-trimethyl-α-oxypyridin* (I) mit Zn-Pulver im H-Strome auf dunkle Rotglut, so entsteht unter CNH-Abspaltung ein Rk.-Prod., das durch Dest. in 2 Tle. (Sdp. 180 bis 195° und Sdp. 260 bis 270°) getrennt werden kann.



Der höher sd. Teil besteht aus *3,4,5-Trimethyl-α-oxypyridin*, $C_8H_{11}ON$, Smp. 50°. Das Hauptprod. ist im niedrig sd. Teil enthalten, es ist *3,4,5-Trimethylpyridin*, $C_8H_{11}N$, farblose, scharf pyridinartig riechende Fl., die an der Luft sich färbt, Sdp. 185 bis 188°, $D.^{15}$ 0,9127, l. in W., ll. in A. und Ä. Eine

[1]) Ber. 33, 2969—2973. — [2]) Extr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 35; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1161.

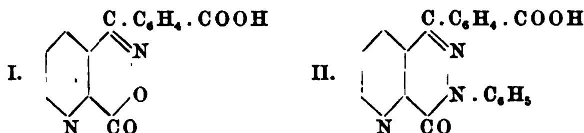
gesättigte wäss. Lsg. trübt sich in der Wärme. Die alkalisch reagierende wäss. Lsg. gibt mit $CuSO_4$ einen blauen, mit $FeCl_3$ einen ziegelroten Niederschlag. *Chlorhydrat*, zerfließliche weiße Nadeln; *Platinsalz*, $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, kurze, gelbe, bei 211 bis 212° schm. Prismen; *Goldsalz*, $C_8H_{11}N.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, die gegen 100° schm.; *Pikrat*, gelbe Kristalle. Ein *Rhodanplatinsalz* erhält man aus dem Chlorhydrat und Platinosulfocyankalium. Oxydation des Trimethylpyridins mit $KMnO_4$ in der Wärme liefert die von Weidel beschriebene, gegen 250° schm. *α-Carbocinchomeronsäure*, $C_5H_2N(COOH)_3$, die durch ihr *Ba-Salz*, $(C_8H_2NO_6)_2Ba_3 + 8H_2O$, charakterisiert wurde. *Tr.*

E. Mohr. Überführung von Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin [1]). — Erhitzt man Lutidindicarbonsäureester mit Hydrazinhydrat 12 bis 15 Stdn. zum gelinden Sieden, so erhält man *Lutidindicarbonsäurehydrazid*, $C_9H_{13}O_2N_5 = (CH_3)_2C_5HN(CONH.NH_2)_2$, farblose, stark lichtbrechende, bei 228° unter geringer Zers. schm. Prismen, mit $1H_2O$ in feinen Nadeln erhalten, wenn man die kalt gesättigte wäss. Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten läßt. *Chlorhydrat*, $C_9H_{13}O_2N_5 + 3HCl + H_2O$, schneeweiß, schm. bei 251° unter Aufschäumen. *Acetonverb.*, $(CH_3)_2C_5HN[CONH.N:C(CH_3)_2]_2$, entsteht beim Schütteln der wäss. Hydrazidlsg. mit Aceton. Weißer, bei 298° unter Aufschäumen schm. Niederschlag. Mit wäss. Benzaldehydemulsion gibt das Hydrazid das *Dibenzallutidindicarbonsäurehydrazid*, $C_{23}H_{21}O_2N_5$. Kristalle (aus Eisessig), die über 300° schm. *Lutidindicarbonsäureazid*, $(CH_3)_2C_5HN\left(CON<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\right)_2$, bildet sich bei Einw. von NOONa und HCl auf das Hydrazid als weißes, lockeres, bei 79 bis 80° schwach explodierendes Pulver. *Diurethyllutidin*, $C_{13}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2C_5HN(NHCOOC_2H_5)_2$, erhält man beim Erwärmen des Azids mit A. unter N- und CO_2-Entw. Wasserhelle, dicke Prismen. Erhitzt man Diurethyllutidin mit rauchender HCl im Rohre auf 100 bis 120°, so resultiert *Diamidolutidinchlorhydrat*, $C_7H_{11}N_3.2HCl + H_2O$, rötliche Prismen oder Tafeln, die bei 110° in das Salz $C_7H_{11}N_3.HCl$ übergehen. Kristallisiert man das Bichlorhydrat aus sd. W., so entsteht ein drittes Salz, $C_7H_{11}N_3 + HCl + H_2O$. Das *Diamidolutidin*, $C_7H_{11}N_3$, bildet gelblich gefärbte, bei 169 bis 170° schm. Prismen. *Tr.*

Hugo Ludwig Fulda. Über die p-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsprodukte [2]). — Vf. hat die von A. Just [3]) aus Chinolinsäureanhydrid und Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ dargestellte *p-Toluylpicolinsäure*, $CH_3.C_6H_4.CO.C_5H_3N.COOH$, eingehender untersucht. Für die p-Stellung beweisend ist die Überführung dieser Säure in Terephtalsäure durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. Vom $KMnO_4$ wurden 10 Mol. in 4%iger Lsg. bei Siedehitze zur Rk. gebracht. Bei Anwendung von 2 Mol. $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. bei 30 bis 40° erhält man hingegen *β-Benzoylpicolinsäure-p-carbonsäure*, $C_{14}H_9NO_5 + H_2O = COOH.C_6H_4.CO.C_5H_3N.COOH + H_2O$. Kristalle (aus W.), die sich bei 190° unter Gasentw. zers. und dann bei 267° schm. *Cd-Salz*, $C_{14}H_7O_5NCd$, wird aus dem Kaliumsalz als sehr schwer l., weiße

[1]) Ber. 33, 1114—1120. — [2]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 755—766. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 452; vgl. JB. f. 1897, S. 2508.

Substanz gewonnen. *Dimethylester*, $C_{16}H_{13}O_5N$, lange, farblose Nadeln, Smp. 110 bis 111°. *Oximanhydrid (Phenylpyrid-o-oxazinon-p-carbonsäure)*, $C_{14}H_8O_4N_2$ (I), erhält man unter H_2O-Austritt nach der Oxymierung. Mikroskopisch kleine, weiße Kristalle, Smp. 300°.



Phenylhydrazonanhydrid (1n-Phenyl-3-phenylchinazolon-p-carbonsäure), $C_{20}H_{12}O_3N_3$ (II), bildet sich, wenn man obige Säure kurze Zeit mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler erhitzt. Gelbe Kristallmasse, gibt mit $FeCl_3$ und konz. H_2SO_4 eine smaragdgrüne Färbung. Beim Erhitzen der obigen Dicarbonsäure bis auf 210° wird CO_2 abgespalten, und es entsteht *β-Phenylpyridylketon-p-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_3N = COOH.C_6H_4.CO.C_5H_4N$. Seideglänzende, farblose Blättchen, Smp. 267°. *Chlorhydrat*, $C_{13}H_9O_3N.HCl$, gelblich weiße, verfilzte Nadeln; *Ag-Salz*, $C_{13}H_8O_3NAg$, weißes, amorphes Pulver; *Cadmiumsalz*, $(C_{13}H_8O_3N)_2Cd + H_2O$, schöne, zu Aggregaten vereinigte Blättchen. *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{15}ON_3$, gelbe Kriställchen, Smp. 246 bis 248° unter Zers. *Tr.*

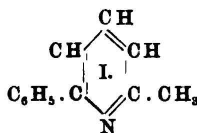
H. Hartong van Ark. Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin [1]. — Läßt man auf Pyridin Bromacetophenon in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, so scheidet sich *Pyridinacetophenonbromid (Pyridinphenacylbromid)*, $C_{13}H_{12}ONBr = C_5H_5N(Br)CH_2.CO.C_6H_5$, ab. Farblose Kristalle mit $1 H_2O$, die nach dem Trocknen bei 198° schm. Hieraus entsteht mittels AgCl das *Pyridinacetophenonchlorid*, $C_{13}H_{12}ONCl + H_2O$, farblose Kristalle, die, entwässert, bei 196 bis 198° schm. *Platinsalz*, $(C_{13}H_{12}ONCl)_2PtCl_4$, kleine, orangefarbene Blättchen (aus W.), Smp. 229 bis 231°; *Goldsalz*, $C_{13}H_{12}ONCl.AuCl_3$, gelbe, bei 174° schm. Nadeln; *Quecksilbersalz*, $C_{13}H_{12}ONCl.HgCl_2$, farblose, bei 189° schm. Nadeln. Durch 5%ige Sodalsg. wird Pyridinacetophenonbromid im wesentlichen in Methylpyridinbromid und Benzoësäure gespalten. Einw. von Zn-Staub und HCl auf die wäss. Lsg. von Pyridinacetophenonbromid führt erst zur Spaltung in die Komponenten, Pyridin und Acetophenonbromid, dann wird letzteres zu Acetophenon red. *Oxim des Pyridinacetophenonchlorids*, $C_{13}H_{13}ON_2Cl = C_5H_5(Cl).CH_2.C(NOH)C_6H_5$, farblose, bei 210° schm. Kristalle. *Platinsalz*, $(C_{13}H_{13}ON_2Cl)_2PtCl_4$, kristallinischer, bei 196 bis 198° schm. Niederschlag, der durch sd. W. unter Abspaltung von NH_2OH zers. wird. *Goldsalz*, $C_{13}H_{13}ON_2Cl.AuCl_3$, gelber kristallinischer, bei 136° schm. Niederschlag, der nicht ohne Zers. umkristallisiert werden kann. Versuche, welche die Umlagerung des Oxims bezweckten, lehrten, daß $CH_3COCl, (CH_3CO)_2O, C_6H_5COCl$ und HCl entweder das Oximchlorid nicht angriffen oder die Oximgruppe abspalteten. Übergießt man das Oximchlorid mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4, erhitzt auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden der HCl-Entw. und läßt nach dem Abkühlen und Verdünnen mit W. stehen, so erhält man Nadeln, die, aus W. umkristallisiert, der

[1]) Arch. Pharm. 238, 321—330.

Zus. einer *Verb.* $2C_{13}H_{12}N_2SO_4 + 3H_2O$ entsprechen und vermutlich eine Sulfonsäure oder deren Anhydrid darstellen. Durch PCl_5 in Ggw. von $POCl_3$ scheint allerdings eine Umlagerung des Oxims in die *Verb.* $C_{13}H_{13}ON_2Cl = C_5H_5N(Cl)CH_2.CO.NH.C_6H_5$ einzutreten. Es entsteht eine braune, zähflüssige Masse, deren *Au-Salz* orangegelbe, bei 180° schm. Blättchen und deren *Pt-Salz* kleine, bei 210 bis 213° schm. Kriställchen bildet. *Tr.*

E. Roth. Über das o-Nitrophenyl-α-Picolylalkin und einige seiner Derivate, sowie über Phenyl-α-Picolylalkin [1]). — Vf. hat auf Veranlassung von Ladenburg o-Nitrobenzaldehyd, sowie Benzaldehyd auf α-Picolin einwirken lassen. Erhitzt man α-Picolin, o-Nitrobenzaldehyd und W. im Rohr 7 bis 8 Stunden auf 137 bis 140°, so erhält man das *o-Nitrophenyl-α-picolylalkin*, $C_{13}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$, in kleinen, schneeweißen, bei 137 bis 138° schm. Kristallen. In diesem Körper liegt der erste Aldolkörper mit zwei aromatischen Kernen vor. Oxydation zum Ketoprod. gelang nicht. *Au-Salz*, $C_{13}H_{12}O_3N_2.HCl.AuCl_3$, Prismen, Smp. 155°; *Pt-Salz*, $(C_{13}H_{12}N_2O_3)_2.2HCl.PtCl_4$, Smp. 212°; *Ferrocyanat*, $(C_{13}H_{12}O_3N_2)_4.H_4Fe(CN)_6$, hellgrünes, bei 148° unter Zers. schm. Salz; *Pikrat*, Smp. 161°; *Acetylverb.*, $NO_2.C_6H_4.CH(OC_2H_3O).C_5H_4N$, weiße, bei 82° schm. Kristalle. Bei der Reduktion in verd. HCl mit Fe oder Zn geht das Nitrophenylpicolylalkin in *o-Amidophenyl-α-picolylalkin*, $C_{13}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4CH(OH)CH_2.C_5H_4N$, über, Kristalle, Smp. 97 bis 98°; *Pikrat*, $C_{13}H_{14}ON_2.C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Erhitzt man α-Picolin, Benzaldehyd und W. im Rohre 10 Stdn. auf 135°, so erhält man *Phenyl-α-picolylalkin*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$, weiße Blättchen, Smp. 96 bis 97°; *Pt-Salz*, mit $3H_2O$, goldgelbe, bei 104° schm. Kristalle; *Au-Salz*, Smp. 131 bis 132°; *Hg-Salz* (Smp. 162°). *Tr.*

E. Dehnel. Über α'-Phenyl-α-Stilbazol und α'-Phenyl-α-Oxystilbazol [2]). — Von M. Scholtz [3]) ist aus dem Oxim des Cinnamylenacetons durch H_2O-Abspaltung das *α'-Phenyl-α-methylpyridin* (I) dargestellt worden. Vf. hat nun dieses Pyridin mit Benzaldehyd bzw. Salicylaldehyd kondensiert. *α'-Phenyl-α-stilbazol*, $C_{19}H_{15}N = C_6H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_5$, durch Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 250 bis 260° dargestellt, weiße Nadeln, Smp. 79°; *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{15}N.HCl + 4H_2O$, lange Nadeln; *Au-Salz*, $C_{19}H_{15}N.HCl.AuCl_3$, derbe, rote, bei 179° schm. Kristalle; *Pt-Salz*, $(C_{19}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$, gelber, flockiger Niederschlag, Smp. 220°; *Zn-Salz*, $(C_{19}H_{15}N.HCl)_2ZnCl_2$, gelbe, rundliche Kristalle. Läßt man auf α'-Phenyl-α-stilbazol in CS_2-Lsg. bei Wasserbadwärme Br einwirken, so entstanden kleine, schwach rosa gefärbte, sechsseitige Täfelchen vom Smp. 172°, die vermutlich der Formel $C_{19}H_{15}NBr_4.HBr$ entsprechen. Gibt beim Kochen mit A. das *α'-Phenyl-α-stilbazoldibromid*, $C_{19}H_{15}NBr_2 = C_6H_5.C_5H_3N.CHBr.CHBr.C_6H_5$, weiße, glänzende Blättchen, Smp. 190°. Bei der Reduktion von Phenylstilbazol in A. mit Na erhält man *α'-Phenyl-α-stilbazolin* (weißer Sirup). *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{23}N.HCl = C_6H_5.C_5H_9N.CH_2.CH_2.C_6H_5.HCl$, weiße, sternförmig gruppierte Nädelchen, die sich



[1]) Ber. 33, 3476—3479. — [2]) Daselbst, S. 3494—3497. — [3]) Ber. 28, 1726; vgl. JB. f. 1895, S. 2380.

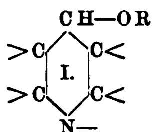
bei 160° bräunen und bei 200° zers. *Pt-Salz*, rotgelbe, bei 155 bis 156° schm. Flocken. Wird α'-Phenyl-α-methylpyridin mit Salicylaldehyd 8 bis 10 Stdn. auf 200° erhitzt, so entsteht *α'-Phenyl-α-o-oxystilbazol*, $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_4OH$, kleine, weiße Nadeln, Smp. 138°; *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{15}ON.HCl + H_2O$, dunkelgelbe, bei 126 bis 127° schm. Nadeln; *Au-Salz*, $C_{19}H_{15}ON.HCl.AuCl_3$, braunrote Nadeln, Smp. 189°; *Pt-Salz*, amorph, Smp. 190°. *Tr.*

Hydropyridine.

Cesare Paderi. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung. Über die physiologische Wirkung einiger Alkine des Piperidins[1]). — Geprüft wurden die nach Ladenburg bereiteten Verbb. *Piperylalkin*, *Pipecolylalkin* und *Methylpipecolylalkin*. Bei der physiologischen Prüfung dieser Verbb. zeigte sich, daß Piperylalkin und Pipecolylalkin eine paralysierende Wirkung auf das zentrale Nervensystem ausüben, ähnlich wie es Piperidin äußert. Das Methylpipecolylalkin zeigt Curarewirkung. Die Einführung des Glycols in das Piperidinmol., sei es an Stelle des Imido-H oder an Stelle eines H im Piperidinkern, verändert die fundamentale Wirkung des Piperidins nicht. Einführung des Glycols an Stelle eines H im Piperidinkern und gleichzeitige Substitution des Imido-H durch CH_3 bedingt in der Substanz eine ausgesprochene Curarewirkung. *Tr.*

Carl Goldschmidt. Über ein neues Gichtmittel[2]). — Nach Vf. ist das von der Firma Jaffé u. Darmstädter unter dem Namen *Sidonal* in den Handel gebrachte Gichtmittel besonders gut. Noch besser als dieses soll ein Gemenge von 1 Tl. *weinsaurem Piperidin* und 1 Tl. Chinasäure sein. Chinasäure und Weinsäure haben beide die Fähigkeit, die Bildung von Harnsäure herabzusetzen. Chinasäure verhütet auch die buttersaure und milchsaure Gärung im Darme, die wahrscheinlich auch eine Beziehung zu den Gichterkrankungen hat. Die Giftigkeit des Piperidins ist nach Vf. nur eine sehr geringe. *Tr.*

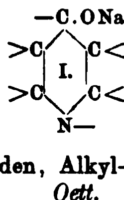
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten Alkaminen und Alkamincarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 106492][3]). — Man erhält in der Hydroxylgruppe substituierte Alkamine oder Alkamincarbonsäureester durch Ersatz des Alkalimetallatoms durch geeignete Radikale in den nach dem Verfahren des Patents Nr. 108223[4]) erhaltenen Metallalkaliverbb. der *γ-Oxypiperidine*. Halogenalkyle, Säurechloride, Halogenfettsäureester, Harnstoffchloride usw. liefern (I). Nach diesem Verfahren werden Derivate des n-Methyltriacetonalkamins, des n-Methylvinyldiacetonalkamins, des n-Methyltetramethyl-γ-oxy-piperidincarbonsäuremethylesters, des Tropins usw. erhalten. Die Prodd. sollen medizinische Verwendung finden. *Oett.*



---

[1]) Ann. chim. farm. 1900, S. 181—194. — [2]) Chemikerzeit. 24, 816. — [3]) Patentbl. 21, 296. — [4]) Daselbst, S. 297; vgl. nachstehendes Referat.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallverbindungen von γ-Oxypiperidinen. [D. R.-P. Nr. 108223][1]). — Der H des OH der zur Triacetonaminreihe gehörigen Alkamine oder deren n-Alkylderivate, wie eines n-Alkyltriacetonalkamins, n-Alkylvinyldiacetonalkamins, n-Alkylbenzaldiacetonalkamins, des Tropins, oder von n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern kann durch Einw. von Na auf die mit Ä. oder Xylol verd. Basen durch Natrium ersetzt werden (I). Die Alkaminate sollen nach Patent Nr. 106492[2]) zur Umsetzung mit Säurechloriden, Alkylhalogeniden usw. technisch verwendet werden. *Oett.*



Herm. Hildebrandt. Über einige Synthesen im Tierkörper. I. Mitteilung[3]). — *1. Piperidinderivate.* Formaldehyd, Phenole und Piperidin liefern gut kristallisierende Piperidide, indem vom Phenol 1 H des Kerns, sowie der H der Imidogruppe des Piperidins mit dem Aldehydsauerstoff austreten. *Thymotinpiperidid*, $C_{16}H_{25}ON$, Smp. 149,5°. Zur Darst. desselben gibt man zu geschmolzenem Thymol Ä., W., HCOH, Piperidin und NaOH. *Carvacrylpiperidid*, Smp. 182°, *p-Kresylpiperidid*, Smp. 45°, *α-Naphtylpiperidid*, Smp. 135°, *β-Naphtylpiperidid*, Smp. 96°. Die physiologische Wirkung der genannten Piperidide beim Kaninchen ist annähernd die gleiche wie bei Piperidin. Bei Eingabe von Thymotinpiperidid enthielt der Harn eine neutrale, bei 192° schm. *Verb.*, scheinbar eine Glycuronsäureverb. vom methylierten Thymotinpiperidid. Solche Glycuronsäureverbb. sind ungiftig. Fütterung der Kaninchen mit Traubenzucker, Rohrzucker oder Maltose vor Darreichung der Piperidide hebt die toxische Wirkung der sonst tödlichen Dosis auf. *Tr.*

H. Hartong van Ark. Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Piperidin[4]). — Fügt man eine äth. Lsg. von Bromacetophenon unter Abkühlung zu einer äth. Lsg. von Piperidin, so entsteht das *Hydrobromid von Piperidoacetophenon*, $C_{13}H_{18}ONBr = C_5H_{10}NCH_2.CO.C_6H_5.HBr$, weiße, nadelförmige, bei 220° schm. Kristalle (aus A.). Als Nebenprod. bildet sich Piperidodiacetophenonbromid. Weniger glatt verläuft die Rk., wenn man die genannten Komponenten in Bzl. in der Wärme aufeinander einwirken läßt. *Platinsalz*, $(C_{13}H_{18}ONCl)_2PtCl_4$, kleine, orangefarbene, bei 204 bis 205° schm. Nadeln. Zur Darst. dieses Salzes muß obiges Hydrobromid erst mittels AgCl in das Hydrochlorid umgewandelt werden. *Goldsalz*, $C_{13}H_{18}ONCl.AuCl_3$, gelbe, bei 153 bis 154° schm. Blättchen. Das aus dem Hydrobromid mit NaOH gewonnene freie *Piperidoacetophenon* ist ölig. *Piperidoacetophenonmethyljodid*, $C_{14}H_{20}ONJ$, farblose, bei 185° schm. Nadeln (aus W.). Mit AgCl liefert dieses Jodid das entsprechende Chlorid. Hieraus erhält man das in gelben, bei 129 bis 130° schm. Blättchen (aus verd. A.) kristallisierende *Goldsalz*, $C_{14}H_{20}ON.AuCl_3$, sowie das amorphe, bei 222° unter Zers. schm. *Platinsalz*, $(C_{14}H_{20}ONCl)_2PtCl_4$. Einw. von AgOH auf das ölige Methyljodid liefert *Piperidoacetophenonmethylhydroxyd* in Form eines alkalisch reagierenden Sirups, der bei der Dest. Piperidin und Methylpiperidin gab

[1]) Patentbl. 21, 297. — [2]) Daselbst, S. 296; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 44, 278—316; Ref. Chem. Centr. 71, II, 202—203. — [4]) Arch. Pharm. 238, 330—334.

und mit CH_3J bei 100° das obige Jodid wieder zurückbildete. *Piperidodiacetophenonbromid*, $C_{21}H_{24}O_2NBr = C_5H_{10}N(Br)(CH_2COC_6H_5)_2 + H_2O$, ist bei der beschriebenen Rk. in der äth. Mutterlauge enthalten. Seideglänzende, zu Drusen gruppierte Nadeln (aus A.), Smp. 164° nach vorherigem Trocknen. *Platinsalz*, $(C_{21}H_{24}O_2NCl)_2PtCl_4$. Zur Darst. setzt man erst mit AgCl das vorgenannte Bromid in das Chlorid um. Das aus letzterem bereitete Pt-Salz ist amorph und schm. bei 205°. *Tr.*

J. v. Braun. Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine [1]. — Vf. ließ auf in Ä. gelöstes *Methylpiperidin* BrCN unter Kühlung einwirken. Es bildete sich zunächst ein Additionsprod., dessen Menge nach einigem Stehen sich verminderte, indem die äth. Lsg. sich gleichzeitig gelb färbte. Filtriert man den nach dem Stehen gebildeten Rückstand ab und reinigt ihn aus A. durch Fällen mit Ä., so erhält man eine bei 175 bis 180° schm., an der Luft sehr zerfließliche Verb., das *Dimethylpiperidiniumbromid*, $C_5H_{10}N(CH_3)_2Br$, welches in das *Pt-Salz des Dimethylpiperidiniumchlorids*, $[C_5H_{10}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, lange Nadeln, Smp. 209 bis 210°, übergeführt wurde. Die äth., vom Dimethylpiperidiniumbromid abfiltrierte Lsg. enthielt *Cyanpiperidin* ($Sdp._{10}$ 102 bis 104°). Analog scheint die Einw. von BrCN auf *Tropidin* zu erfolgen. *Tr.*

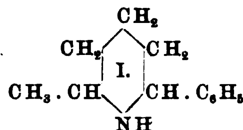
A. Lipp. Über eine neue Bildungsweise des α-Äthylpiperidins und über seine Eigenschaften [2]. — Vf. zeigt, daß die Reduktion von Picolylalkin in alkoh. Lsg. mit Na, wenigstens der Hauptmenge nach Äthylpiperidin liefert. Nebenbei entstehen in geringer Menge auch noch andere leicht flüssige Basen, deren Natur bisher noch nicht ermittelt wurde. *α-Äthylpiperidin*, $C_7H_{14}NH$, $Sdp._{719}$ 142 bis 143°, $D._0^0$ 0,8651, im 20fachen Vol. W. l., gesättigte Lsg. trübt sich bei Handwärme. *Chlorhydrat*, $C_7H_{14}NH.HCl$, flache, durchsichtige Prismen, Smp. 181 bis 182°. *Pt-Salz*, $(C_7H_{14}NH.HCl)_2PtCl_4$, orangerote, lebhaft glänzende, schief abgeschnittene Prismen (aus W.), Smp. 208 bis 210° unter Gasentw. (Ladenburg gibt den Smp. 180 bzw. 178° an). *Au-Salz*, $C_7H_{14}NH.HCl.AuCl_3$, gelbe, kreuzförmig verwachsene Nadeln, Smp. 129 bis 130°. *Pikrat*, $C_7H_{14}NH.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln oder Tafeln, Smp. 133°. *Nitrosoverb.*, $C_7H_{14}N.NO$, gelbliches Öl, $Smp._{727}$ 231 bis 232°. *Benzolsulfon-α-äthylpiperidin*, $C_7H_{14}N.SO_2C_6H_5$, wasserklare, glasglänzende Blättchen oder Tafeln (aus wäss. A.), Smp. 64 bis 65°. Methyliert hat Vf. das Äthylpiperidin sowohl mit Jodmethyl als auch mit methylschwefelsaurem Kalium, das Rk.-Prod. wurde von unangegriffenem Äthylpiperidin mit Hilfe von $C_6H_5SO_2Cl$ getrennt. *N-Methyl-α-äthylpiperidin*, $C_7H_{14}NCH_3$, farblose, leicht bewegliche Fl., $Sdp._{730}$ 153,5 bis 154,5°, $D._0^0$ 0,8541, ziemlich schwer l. in W. *Chlorhydrat*, lange, bei 153 bis 154° schm. Nadeln. *Au-Salz*, $C_7H_{14}N(CH_3)HCl.AuCl_3$, gelbe, bei 118 bis 119° schm. Nadeln. *Pt-Salz*, $(C_7H_{14}NCH_3.HCl)_2PtCl_4$, kleine, warzig verwachsene Nädelchen. *Hg-Salz*, $C_7H_{14}N.CH_3.HCl.6HgCl_2$, kleine, rhombische, nicht glatt bei 202 bis 205° schm. Kristalle. *Pikrat*, $C_7H_{14}NCH_3.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, Smp. 175 bis 176°. *Chlormethylat*, nadelförmige, sehr hygroskopische Kristalle, wurde in *Au-Salz*, $C_7H_{14}N(CH_3)_2Cl.AuCl_3$,

[1]) Ber. 33, 2734—2736. — [2]) Daselbst, S. 3513—3519.

be Blättchen, Smp. 245° unter Gasentw., sowie in das *Pt-Salz*, $[C_7H_{14}N$ $H_3)_2Cl]_2PtCl_4$, orangerote, oktaëdrische, bei 240 bis 245° sich zers. istalle übergeführt. *Tr.*

Hans Fresè. Über Rechts- und Links-α-äthylpiperidin [1]. — Vf. auf Veranlassung von Ladenburg das *α-Äthylpiperidin* (Sdp. 142 145°) mittels d- bzw. l-Weinsäure in die entsprechenden Salze verndelt und aus diesen Salzen mit KOH die freien Basen gewonnen. *rechtsweinsaure Salz* schm. bei 105,5° und lieferte die *Rechtsbase* 1 Sdp. 142 bis 143,5°, $[\alpha]_D = 17° 5'$, $D.^4$ 0,8680. Die aus der Mutterge des rechtsweinsauren Salzes durch KOH frei gemachte Base gab l-Weinsäure das *linksweinsaure Salz*. Hieraus erhält man die *Links-*, Sdp. 138 bis 142°; $[\alpha]_D = 14° 55'$. *Tr.*

M. Scholtz und Helmuth Müller. Über stereoisomere α-Phenylethylpiperidine [2]. — Diese durch Reduktion von α-Phenyl-α'-methylidin mit Na und A. gewonnene Piperidinbase (I) vom Sdp. 254 bis 258° besitzt zwei asymmetrische C-Atome. Es ng den Vffn., sie in zwei optisch-inaktive Stereoiere zu zerlegen, deren jedes wieder in zwei sch-aktive Verbb. spaltbar ist. Die Spaltung lie beiden inaktiven Isomeren gelingt, wenn die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate



ceton benutzt. Das in heißem Aceton unl. *Chlorhydrat* des *α-Phenylethylpiperidins*, $C_6H_5.C_5H_9N.CH_3.HCl$, bildet, aus A. mit Ä. gefällt, glänzende, bei 215 bis 216° schm. Nadeln und läßt sich zum Unterede von dem aus α-Phenyl-α'-methylpiperidin direkt dargestellten rhydrat aus W. umkristallisieren. Die *freie Base* ist völlig farblos, 248 bis 249°, n_D 1,526. *Pt-Salz*, $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, schöne, prissche, bei 208 bis 209° schm. Kristalle. *Au-Salz*, $(C_{12}H_{17}N)HAuCl_4$, förmige, bei 167 bis 168° schm. Nadeln. *Jodhydrat*, Tafeln, Smp. bis 230°. *Bromhydrat*, bei 180 bis 181° schm. Blättchen. Aus der ceton l. Modifikation des Chlorhydrats wurde das *Chlorhydrat* vom tanten Smp. 170 bis 171° bereitet. Die hieraus isolierte Base, das *α-phenyl-α'-methylpiperidin*, riecht coniinartig, Sdp. 254 bis 258°, = 1,534. *Bromhydrat*, weiße Blättchen, Smp. 182 bis 183°. *Jodat*, weiße, zarte, bei 172 bis 173° schm. Nadeln. *Pt-Salz*, Nadeln, 195 bis 196°. *Au-Salz*, glänzende Blättchen, Smp. 120 bis 121°. *ung des α-Phenyl-α'-methylpiperidins.* Dieselbe geschieht mit d- l-Weinsäure. *Rechtsweinsaures Salz*, $C_{12}H_{17}N.C_4H_6O_6 + H_2O$, bisch hemiëdrische Kristalle, freie *Base* ist wasserhell, Sdp. 247 bis , $D.^{20}$ 0,9486, linksdrehend, $[\alpha]_D = -44{,}44°$. Zus. und Kristalldes *linksweinsauren Salzes* sind dieselben wie beim Rechtssalz, freie ist rechtsdrehend, Sdp. 247 bis 248°, $D.^{20}$ 0,9497, $[\alpha]_D = +44{,}81°$. *paltung des Iso-α-phenyl-α'-methylpiperidins* geschah mit d-Camphersäure und führte zu den beiden Basen mit den Drehungsvermögen $= +0{,}92°$ bzw. $[\alpha]_D = -0{,}72°$. *Tr.*

B. Kühn. Eine neue Reaktion des Phosgens [3]. — Vf. hat in Geschaft mit W. Spindler und P. v. Gartzen gefunden, daß $COCl_2$

[1]) Ber. 33, 3483—3484. — [2]) Daselbst, S. 2842—2847. — [3]) Daselbst,)0—2904.

imstande ist, die Bindung zwischen C und tertiärem Amin-N zu lösen, indem die hierbei frei werdenden Valenzen durch die Bruchstücke des $COCl_2$ gesättigt werden. Vf. hat diese Rk. an den Acetylverbb. des o-, m- und p-Amidobenzylpiperidins studiert. *o-Acetylamidobenzylpiperidin*, $C_{14}H_{20}ON_2 = CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2NC_5H_{10}$, wird bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzylpiperidin erhalten. Kleine, weiße Nadeln, Smp. 76°. Läßt man auf die Chlf.-Lsg. von o-Acetylamidobenzylpiperidin in Toluol gelöstes Phosgen einwirken, so erhält man neben *Dipiperidylcarbamid* das *o-Acetylamidobenzylchlorid*, $C_9H_{10}ONCl = Cl.CH_2.C_6H_4.NH.COCH_3$, kleine, weiße, bei 114° schm. Nadeln. Aus *p-Amidobenzylpiperidin* und Essigsäureanhydrid entsteht zunächst in kleinen, rhombischen, bei 114° schm. Kristallen das *p-Acetylamidobenzylpiperidinacetat*, $C_{16}H_{24}O_3N_2 = CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10}.C_2H_4O_2$. Hieraus erhält man mit NaOH das *p-Acetylamidobenzylpiperidin*, $C_{14}H_{20}ON_2$, in bei 146° schm. Blättchen. Einw. von Phosgen auf p-Acetylamidobenzylpiperidin gibt neben salzsaurem Dipiperidylcarbamid das *p-Acetamidobenzylchlorid*, $C_9H_{10}ONCl$, rhombische, bei 135° schm. Nadeln, die mit Piperidin in Bzl.-Lsg. wieder das bei 146° schm. p-Acetylamidobenzylpiperidin liefern, dessen Chlorhydrat bei 218° schm. *m-Acetylamidobenzylpiperidin*, $C_{14}H_{20}ON_2$, weiße, glänzende, bei 95° schm. Nädelchen. *m-Acetylamidobenzylchlorid*, $C_9H_{10}ONCl$, Nadeln, Smp. 89°. Aus o-Amidophenylpiperidin und Essigsäureanhydrid entsteht *o-Acetylamidophenylpiperidin*, $C_{13}H_{18}ON_2$, hellgelbes Öl, Sdp. 340°. Hieraus entsteht mit $COCl_2$ das Amidchlorid, dann das Imidchlorid, $CH_3.CCl:NC_6H_4N.C_5H_{10}$. Letzteres wurde durch Einw. von Anilin in *Äthenyldiphenylpiperidylamidin*, $C_{19}H_{23}N_3 = CH_3.C(NHC_6H_5):N.C_6H_4N.C_5H_{10}$ (hellbraune, bei 135° schm. Nadeln), verwandelt. *Tr.*

Giuseppe Teyxeira und Bimbi Ferruccio. Natürlicher und künstlicher Pfeffer[1]). — Reiner *Pfeffer* ergab folgende Zus.: wäss. Extrakt 20,57, alkoh. Extrakt 6,45, W. 11,54, Asche 4,52, Piperin 5,2, Harz 1,25, flüchtiges Öl 1,4, Cellulose 33,84; *künstlicher Pfeffer* gab 8,09 wäss. Extrakt, 4,20 alkoh. Extrakt, 9,44 W., 8,87 Asche, 1,07 Piperin, 0,23 Harz, 4,92 Fett, 8,58 Stärke, 70,25 Holzsubstanz, 0,09 Cl. Das alkoh. Extrakt bei echtem Pfeffer hat stets den charakteristischen Pfeffergeruch und -Geschmack, die stets alkalisch reagierende Asche enthält K, Na, Mg, Ca, Fe, 0,423 Proz. PO_4H_3, H_2SO_4, 0,378 Proz. HCl. Natürlicher gemahlener Pfeffer behält beim mehrstündigen Erwärmen auf 100° seinen Geruch und Geschmack bei, künstlicher verliert ihn beim Erhitzen auf 100° oder Liegen an der Luft. Zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Pfeffer können die mit HNO_3, KOH und H_2SO_4 entstehenden Farbenrkk. dienen. Mineralische Zusätze erkennt man, wenn der Aschengehalt über 8 Proz. beträgt, vegetabilische Zusätze verraten sich durch einen Fettgehalt des Pfeffers, sowie bei der mikroskopischen Untersuchung. Zur Bestimmung des *Piperins* rühren Vff. 10 g des gepulverten Pfeffers mit 20 g CaO und W. zu einem flüssigen Brei an, kochen 15 Min., extrahieren den Trockenrückstand mit Ä., kristallisieren das beim Abdampfen des Ä. zurückbleibende Piperin aus A. und zers. es mit HNO_3 in Piperidin und Piperinsäure. Durch Digerieren des alkoh. Extrakts mit konz. NaOH

[1]) Boll. chim. farm. 39, 534—541; Ref. Chem. Centr. 71, II, 736.

trennt man das Harz vom darin unl. Piperin. Zur Bestimmung der *Cellulose* werden 5 g gepulverter trockener Pfeffer mit 50 g verd. H_2SO_4 3 Stdn. bei 70 bis 80° digeriert, dann sammelt man die unl. Cellulose, wäscht mit W., verd. KOH, W., sd. A. und Ä. Als Verfälschungen spielen Oliventrester eine wichtige Rolle. *Tr.*

Chinolingruppe.

G. Gaebler. Über die Zusammensetzung des Crurins[1]). — Das genannte Prod. ist eine organische Wismutverb., die Chinolin und Rhodan enthält. Vf. hat an Handelspräparaten die Zus. zu erforschen gesucht und will mit seinen Analysen beweisen, daß die dafür angegebenen Formeln ein falsches Bild geben. Ein älteres Präparat erwies sich als sehr K_2SO_4-haltig, während ein neueres Prod. nur Spuren davon enthielt. Nach den Analysen des Vfs. scheinen auf 1 Mol. Wismutrhodanat 4 bis 5 Moll. *Chinolinrhodanat* zu kommen. *Tr.*

W. Marckwald und Erwin Meyer. Notiz über das Chinolinjodmethylat[2]). — Vff. warnen, wenn es sich bei Darst. dieses Präparats um größere Mengen handelt, dringend vor der Anwendung geschlossener Gefäße, da sich die Rk. zwischen *Chinolin* und CH_3J in der Kälte sehr langsam, allmählich aber unter explosionsartigen Erscheinungen vollzieht. Man soll deshalb in offenen Gefäßen mit gut wirkendem Rückflußkühler arbeiten. Der von La Coste für Chinolinjodmethylat angegebene Smp. 72° entspricht dem Smp. eines *Monohydrats des Chinolinjodmethylats*, $C_{10}H_{10}NJ + H_2O$, während der Smp. des *Chinolinjodmethylats*, $C_{10}H_{10}N$, bei 133° liegt. *Tr.*

Hermann Decker. Über einige Ammoniumverbindungen. Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen[3]). — Vf. hat die genannte Rk. studiert, um die von Claus ausgesprochene Hoffnung, daß man auf diesem Wege Orthonitroverbb. erhalten könne, zu prüfen. Durch Addition ließen sich o-Nitrochinolinjodalkylate nicht gewinnen. Vf. empfiehlt zunächst für die Darst. von Jodmethylaten des Chinolins, Isochinolins und Pyridins, mit CH_3J nicht in Ä., sondern in Bzl.-Lsg. zu arbeiten. Vorteilhafter ist bei der Darst. von quaternären Salzen auch die Anwendung von Dialkylschwefelsäureester. Vf. hat nun zunächst, um zum *Chinolinäthyliumnitrat* zu gelangen, aus dem Jodid unter Bzl. die Base frei gemacht und dieselbe dann mit HNO_3 unter gewissen Vorsichtsmaßregeln aufgenommen. Das beinahe zur Trockne eingedampfte Chinolinäthyliumnitrat wurde durch Stehenlassen mit $HNO_3 + H_2SO_4$ in *Nitrochinolinäthyliumnitrat* übergeführt, aus dem Nitrierungsgemisch wurde dann mit Alkali die Base frei gemacht und mit $K_3Fe(CN)_6$ zu Nitroäthylchinolon oxydiert. Es gelang so, das bei 135° schm. *ana-Nitroäthylchinolon* zu isolieren. In der Mutterlauge war noch eine niedriger schm. Verb., vielleicht das Orthoisomere, enthalten. *Tr.*

Albert Edinger und A. Schumacher. Über jodiertes Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin[4]). — Vff. haben verschiedene Jodabkömm-

---

[1]) Pharm. Zeitg. 45, 842—843. — [2]) Ber. 33, 1884. — [3]) Daselbst, S. 2275—2277. — [4]) Daselbst, S. 2886—2892.

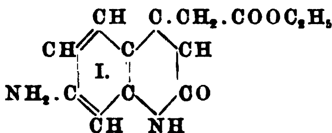
linge von genannten Basen dargestellt, um an ihnen die Jodfestigkeit zu prüfen. *Trijodchinolin*, $C_9H_4J_3N$. Zur Darst. dieser Verb. trugen Vff. schwefelsaures Chinolin und Jod langsam unter Eiskühlung in H_2SO_4 (mit 50 Proz. SO_3) ein, erhitzten 5 bis 6 Stdn. auf dem Dampfbade und gossen schließlich das Reaktionsgemisch in schweflige Säure. Aus Bzl. erhält man das Trijodchinolin in gelben, derben Kristallen, aus A. in weißen Nädelchen, die bei 189° schm. und 290° sublimieren. *Sulfat*, $C_9H_4J_3N.H_2SO_4$, hellgelbes, kristallinisches Prod. *Chlorhydrat*, $C_9H_4J_3N.HCl + HCl$, goldgelbe Kristalle. *Pt-Salz*, $(C_9H_4J_3N.HCl)_2PtCl_4$, gelbes, kristallinisches Prod. Mit rauchender HNO_3 gibt das Trijodchinolin ein *Dijodnitrochinolin*, $C_9H_4(NO_2)J_2.N$, kleine, hellgelbe, bei 203° schm. Nädelchen. Wird Trijodchinolin mit HNO_3 (1,12) im Rohr auf 210° erhitzt, so bildet sich neben *Trijodnitrochinolin*, $C_9H_3J_3(NO_2)N$ (hellgelbe, bei 270° schm. Kristalle), das Dijodnitrochinolin. Analog dem Trijodchinolin wurde *Trijodisochinolin*, $C_9H_4J_3N$ (hellbräunliche, bei 253° schm. Nadeln). dargestellt. Das *Chlorhydrat*, sowie das *Sulfat* sind hellgelbe Nädelchen. *Nitrat*, $C_9H_4J_3N.HNO_3$, goldgelbe, lange Kristalle. *Pt-Salz*, $(C_9H_4J_3N.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. *Jodmethylat*, $C_9H_4J_3N.CH_3J$, hellgelbe, bei 280 bis 285° sich zers. Nädelchen. Rauchende HNO_3 gibt mit Trijodisochinolin ein *Dijodnitroisochinolin*, $C_9H_4J_2(NO_2)N$, hellgelbe, bei 208° schm. Nädelchen. Das *Dijodisochinolin*, $C_9H_5J_2N$ (weiße, bei 151° schm. Nadeln), bildet sich als Nebenprod. bei Darst. des Trijodisochinolins. Es gibt ein *Pt-Salz*, $(C_9H_5J_2N.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$, goldgelbe Kristalle. *Dijod-o-toluchinolin*, $C_9H_4J_2(CH_3)N$, erhält man bei Einw. von J auf Toluchinolinsulfat in Ggw. rauchender H_2SO_4. Weiße Nadeln (aus Xylol). Smp. 171°. *Chlorhydrat*, $C_9H_4J_2(CH_3)N.HCl$, gelbe Nädelchen. *Sulfat*, hellgelbe Nädelchen. *Nitrat*, goldgelbe Kristalle. *Pt-Salz*, mit ${}^1/_2H_2O$, gelbes Prod. Neben dem Dijodtoluchinolin bildet sich als Nebenprod. die *Dijodtoluchinolinsulfosäure*, $C_9H_4J_2(CH_3)N.SO_3H$, Kristalle (aus W.). die bei 270° anfangen sich zu zers. *Ba-Salz*, mit $1{}^1/_2H_2O$, weiße Nädelchen. Wird Dijodtoluchinolin mit rauchender HNO_3 behandelt, so resultiert *Dijodnitrochinolin*, $C_9H_4J_2(NO_2)N$, vom Smp. 206°. *Tr.*

Béla v. Fenyvessy. Über das Schicksal einiger isomeren Oxychinoline (Carbostyril und Kynurin) im Tierkörper[1]. — Versuche, die Vf. an Kaninchen und Fröschen mit Carbostyril, welches per os gegeben wurde, machte, zeigten, daß dem Carbostyril eine curareähnliche Wirkung zukommt. Harn von mit Carbostyril behandelten Kaninchen zeigte nach einiger Zeit deutlich Linksdrehung. Aus solchem Harn gelang es dem Vf., *Carbostyrilglycuronsäure*, $C_{15}H_{17}O_8N$ (kleine, sternförmige Kristalle ohne scharfen Smp.), zu isolieren. Das *Kaliumsalz*, $C_{15}H_{16}O_8NK$, bildet schwefelgelbe Nadeln, ist ll. in W., die Lsg. reagiert neutral, dreht stark links. Das Salz verkohlt bei 270 bis 272°. Als ähnliche Versuche mit *Kynurin*, $C_9H_7ON + 3H_2O$, an Kaninchen ausgeführt wurden, enthielt der Harn, welcher linksdrehend war und nach verhältnismäßig kurzem Erhitzen mit HCl alkalisches CuO red., eine Verb., die nicht einer bloßen Verb. von Kynurin und Glycuronsäure entsprach, sondern auch noch gebundene H_2SO_4 enthielt. Die Untersuchung dieser Verb. wird fortgesetzt. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 552—564.

E. Besthorn und E. Garben. Über die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Metaphenylendiamin[1]). — Bei der Einw. von Acetondicarbonsäureester auf m-$C_6H_4(NH_2)_2$ im Rohr bei 100° entsteht *Bz-Amidochinolon-γ-essigsäureester*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (I). Derselbe gibt bei der Verseifung mit HCl das Chlorhydrat der Säure, das, nach dem Absaugen mit W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen, infolge Dissoziation die reine Säure liefert. Die *Bz-Amidochinolin-γ-essigsäure*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, bildet haarfeine, farblose Nädelchen (aus W.), die wäss. Lsg. fluoresciert blau. Bei 260° beginnt die Säure zu sintern und schm. gegen 271° unter Bräunung. *Ca-Salz*, $(C_{11}H_9O_3N_2)_2Ca + 5 H_2O$, farblose Täfelchen. Der aus der Säure bereitete *Ester*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$, bildet weiße, bei 197 bis 198° schm. Nadeln. Wird getrocknete Säure rasch auf 300° erhitzt, so geht sie unter CO_2-Abspaltung in *Bz-Amidolepidon*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (Smp. 270°), über. Durch Diazotierung geht die Amidochinolonessigsäure in *Bz-Oxychinolon-γ-essigsäure*, $C_{11}H_9O_4N$, weiße, verfilzte, gegen 320° unter Bräunung schm. Nädelchen, über, gibt beim vorsichtigen Erhitzen *Bz-Oxylepidon*. Bei der Esterifizierung der Oxychinolonessigsäure erhält man den *Ester*, $C_{13}H_{13}O_4N$, farblose, feine Nädelchen, die bei 180° erweichen und bei 204 bis 205° schm. *Tr.*



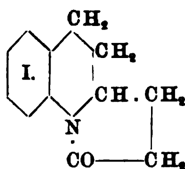
Herman Decker. Notiz über das Leuchten des N-Äthyl-α-chinolons[2]). — Vf. hat an genanntem Präparat beim Zerdrücken der Kristalle bzw. beim Schütteln derselben in einem Gefäß die sog. Triboluminescenzerscheinungen beobachtet. *Tr.*

Hjalmar Wikander. Über einige neue Derivate des o-p-ana-Trimethylchinolins[3]). — Vf. gibt zunächst eine Vorschrift für die Darst. dieser Verb. aus s-Pseudocumidin. *o-p-ana-Trimethylchinolinjodmethylat*, $C_9H_4(CH_3)_3N.CH_3J$, entsteht beim Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Gefäß bei 100°. Große, gelbe, prismatische Säulen oder Nadeln, Smp. 208 bis 209° unter Zers. Auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zur wäss. Lsg. des Jodmethylats erhält man *o-p-ana-Trimethylchinolinbichromatmethylat*, $[C_9H_4(CH_3)_3N.CH_3]_2Cr_2O_7$, gelbe, glänzende Nädelchen, die bei 216° explodieren. AgCl gibt mit der wäss. Lsg. des Jodmethylats das *o-p-ana-Trimethylchinolinchlormethylat*, $C_9H_4(CH_3)_3N.CH_3Cl + 1^1/_2 H_2O$, kleine, bläulich-grünstichige Prismen, die bei 82° erweichen und bei 135° schm. Einw. von Brom auf die Eisessiglsg. des o-p-ana-Trimethylchinolins führt zu großen, dunkelgelben Nadeln des *Dibromids*, $C_9H_4(CH_3)_2N.Br_2$. Ein *o-p-ana-Trimethyltetrahydrochinolin*, $C_9H_8(CH_3)_3N$, erhält man bei der Reduktion von Trimethylchinolin mit Sn und HCl. Es bildet ein dickflüssiges, stark riechendes Öl, Sdp. 287 bis 290°. *Chlorhydrat*, $C_9H_8(CH_3)_3N.HCl$, kleine, filzartige Nädelchen, die bei 238 bis 239° unter Zers. schm. *Tr.*

Wilhelm Königs. Über Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure[4]). — Gelegentlich der Darst. von reinem α-Äthylchinolin aus α-Chinolylpropion-

[1]) Ber. 33, 3448—3453. — [2]) Daselbst, S. 2277—2278. — [3]) Daselbst, S. 646—648. — [4]) Daselbst, S. 218—228.

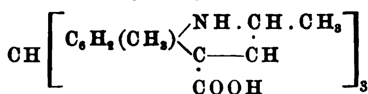
säure erhielt Vf. außer der genannten Säure noch die von Einhorn und Sherman[1]) schon beschriebene Verb. $C_{12}H_{13}NO$. Das Verhalten dieser Verb., sowie ihre Entstehung bei energischer Reduktion der Chinolylacrylsäure machten es Vf. wahrscheinlich, daß in der Verb. $C_{12}H_{13}NO$ ein inneres *Anhydrid der Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure* (I) vorliegt, welches mit dem *α-Chinolylpropylalkohol* identisch ist. Die *α-Chinolylpropionsäure*, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.COOH$ (Smp. 123°), erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man Chinolylacrylsäure mit Eisessig, HJ und P erwärmt.



Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure, $C_9H_{10}N.CH_2.CH_2.COOH$, kann man direkt aus α-Chinolylacrylsäure durch Reduktion mit Na und A. bereiten. Die Salze dieser Säure mit Metalloxyden sind wenig charakteristisch und haben wenig Neigung zum Kristallisieren. Das *Na-Salz* bildet eine gelblich gefärbte, kristallinische Masse. Aus diesem Salze fällt mit Essigsäure die freie Säure harzig aus. Erwärmen der Salze mit verd. Mineralsäuren führt zum *Anhydrid*, $C_{12}H_{13}ON$, farblose Nadeln (aus Ligroin), Smp. 115 bis 116°. *Nitrosamin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_9H_9N(NO).CH_2.CH_2.COOH$, bildet sich aus dem Na-Salz bei Einw. von NOONa und H_2SO_4 unter Kühlung. Schwach gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 116 bis 117° unter Gasentw. Vff. haben ferner, um die Identität des Chinolylpropylalkohols mit obigem Anhydrid zu beweisen, den sog. Chinolylpropylalkohol durch langes Kochen mit einer alkoh. Auflsg. von Na aufgespalten und gelangten hierbei zum Na-Salz einer Säure, die in allen ihren Eigenschaften mit der Tetrahydrochinolylpropionsäure übereinstimmte. Das Anhydrid dieser Säure gibt in H_2SO_4-Lsg. mit $K_2Cr_2O_7$ eine intensiv violette Färbung wie das Strychnin. *Tr.*

Emil Tischler. Über die Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure[2]). — Bei der genannten Umsetzung entstand *Phenylchinolincarbonsäure*, $C_9H_5N(C_6H_5)COOH$, Smp. 170,5°, die auf anderem Wege schon von anderen Forschern dargestellt ist. *Tr.*

O. Doebner. Über Glauconinsäuren[3]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um die aus p-Toluidin und p-Anisidin gewonnenen Glauconinsäuren. *Hydro-p-methylglauconinsäure*, $C_{37}H_{37}O_6N_3$ (nebenstehende Formel), erhält man, wenn man Brenztraubensäure und p-Toluidin in A. bis zum Aufhören der CO_2-Entw. erhitzt und dann mit 40%iger Formaldehydlsg. bis zur Beendigung der CO_2-Entw. erwärmt. Die Säure bildet farblose Nadeln bzw. große Prismen, schm. bei 272°, ist l. in heißem W. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht unter Abspaltung von CO_2 das



Dihydro-p-methylchinaldin, $C_7H_6\langle{NH.CH.CH_3 \atop CH:CH}\rangle$, braunes Öl, Sdp. 262 bis 264°. *Pt-Salz*, $(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, gelbrote Nadeln. *p-Methylglauconinsäure*, $C_{37}H_{35}O_6N_3$, erhält man aus der Hydro-p-methylglauconinsäure durch Oxydation mit HCOH oder $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lsg.

[1]) Ann. Chem. 287, 26; vgl. JB. f. 1895, S. 2393. — [2]) Österr. Chemiker-zeit. 3, 470—471. — [3]) Ber. 33, 677—680.

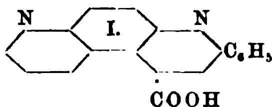
Die Alkalisalze dieser Säure kristallisieren in haarfeinen blauen Nadeln mit Metallglanz. Ba- und Al-Salze bilden dunkelblaue Niederschläge. *p-Methoxylhydroglauconinsäure*, $C_{37}H_{37}.O_9N_3$, wird aus p-Anisidin, Brenztraubensäure und Formalin in alkoh. Lsg. erhalten. Braungelbe Nadeln, Smp. 228 bis 230° unter Zers. Aus dieser Hydrosäure bildet sich mit HCOH oder $Fe(CN)_6K_3$ die *p-Methoxyglauconinsäure*, $C_{37}H_{35}O_9N_3$, deren Alkalisalze blaue, kupferglänzende Nadeln bilden. *Tr.*

Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Darstellung von Dioxy-α-naphtochinolin. [D. R.-P. Nr. 110175][1]). — *Dioxy-α-naphtochinolin* wird aus der sulfurierten $\alpha_1\alpha_3$-Naphtochinolinsulfosäure durch Erhitzen mit konz. Alkalien auf 200 bis 220° erhalten. Die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtochinolinsulfosäure wird nach dem Verfahren des Patents Nr. 26430[2]) dargestellt. Das Prod. soll zur Darst. von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten benutzt werden. *Oett.*

Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und den Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine. [D. R.-P. Nr. 110603][3]). — Das *Dioxynaphtochinolin* des Patents Nr. 110175[4]) läßt sich mit den Nitrosoverbb. tertiärer aromatischer Amine zu grünen, Baumwolle licht- und waschecht färbenden Farbstoffen kondensieren. So liefert salzsaures Nitrosodimethylanilin ein schwärzlich grünes, in W. mit grüner Farbe l. Pulver. Die Lsg. wird durch Zusatz von HCl rein blau, durch Zusatz von NaOH fällt ein blauer Niederschlag, der sich in Ä. mit roter Farbe löst. Die Lsg. zeigt eine prachtvolle zinnoberrote Fluorescenz. Konz. H_2SO_4 löst mit orangeroter Farbe. Der mit salzsaurem Nitrosodiäthylanilin hergestellte Farbstoff scheidet sich aus der Reaktionsmasse in kleinen glänzenden Kristallen ab. Er ist leichter in W. l., besitzt aber sonst die gleichen Eigenschaften wie der dimethylierte Farbstoff. *Oett.*

Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und Nitrosoverbindungen sekundärer aromatischer Amine. [D. R.-P. Nr. 110604][5]). — Im Verfahren des Patents Nr. 110603[6]) können auch die Nitrosoverbb. sekundärer aromatischer Amine zur Anwendung gelangen. So erhält man durch Erwärmen von *Dioxynaphtochinolin* mit salzsaurem Nitrosomonomethylanilin und A. einen tanningebeizte Baumwolle bläulich-grün färbenden Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften wie der aus Nitrosodimethylanilin hergestellte. Der in gleicher Weise aus Nitrosomonoäthylanilin dargestellte Farbstoff ist von sehr ähnlichen Eigenschaften. *Oett.*

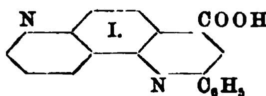
C. Willgerodt und Siegfried Jablonski. Über Chino-p-a-α-phenyl- und Chino-p-a-α-methylchinolin-γ-carbonsäure und Derivate derselben[7]). — Erhitzt man p-Amidochinolin in alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure, so gelangt man zur *Chino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$ (I), gelbliches, mikrokristallinisches, bei 290° schm.



[1]) Patentbl. 21, 664. — [2]) Daselbst 5, 179 (1884). — [3]) Daselbst 21, 764. — [4]) Daselbst, S. 664; vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 21, 873. — [6]) Daselbst, S. 764; vgl. vorstehendes Referat. — [7]) Ber. 33, 2918—2928.

Pulver. *Na-Salz*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Na$, feine, weiße Nadeln. *K-Salz*, $C_{19}H_{11}O_2N_2K$, weiße Nadeln. *Ba-Salz*, $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Ba$, seideglänzende Nadeln. *Ag-Salz*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Ag$, weiß, amorph. *Cu-Salz*, $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Cu$, gelblich-grün, amorph. *Pt-Salz*, $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, brauner, kristallinischer Niederschlag. *Nitrat*, $C_{19}H_{12}O_2N_2 . 2HNO_3$, gelbe, glänzende Blättchen, die W. zers. *Saures Sulfat*, $C_{19}H_{12}O_2N_2 . 2H_2SO_4$, rosarote Würfel, die W. zers. *Methylester*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, aus dem Ag-Salz bereitet, farblose Nadeln, Smp. 158°. *Äthylester*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, farblose, bei 146° schm. Nadeln. *Jodäthylat des Äthylesters*, $C_{21}H_{16}O_2N_2 . C_2H_5J$, feine, grünlich-gelbe Nadeln, Smp. 225°. *o-Nitrochino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_4N_3$, entsteht aus obiger Säure bei Einw. von rauchender HNO_3 und rauchender H_2SO_4, hellgelbes, mikrokristallinisches, bei 310° schm. Prod. Gibt, mit $SnCl_2$ red., die *o-Amidochino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_2N_3$, gelbes, fein kristallinisches, bei 293° schm. Prod. *Pt-Salz*, $(C_{19}H_{13}O_2N_3)H_2PtCl_6$, kristallinisches Pulver. Aus der Amidosäure entsteht bei der Diazotierung die *o-Oxychino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$, unl. in indifferenten Lösungsmitteln. Aus der Amidosäure erhält man über die Diazoverb. die folgenden Säuren: *o-Chlorchino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$, gelbes, fein kristallinisches, bei 289° schm. Pulver. *o-Bromchino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$, gelbe, bei 283° schm. Krusten. *o-Jodchino-p-a-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2J$, gelblichweißes, mikrokristallinisches, bei 272° schm. Pulver. Bei der Oxydation von Chinophenylchinolincarbonsäure mit $KMnO_4$ entsteht *Chino-p-a-chinolin-αγ-dicarbonsäure*, $C_{14}H_8O_4N_2$, weißes, bei 248° schm. Prod. *Ag-Salz*, $C_{12}H_6N_2(COOAg)_2$, weiß, amorph. Erhitzt man chinophenylchinolincarbonsaures Na mit Natronkalk, so bildet sich *Chino-p-a-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}N_2$, weiße Blättchen, Smp. 183°. *Pt-Salz*, $C_{18}H_{12}N_2 . H_2PtCl_6$, graues, kristallinisches Prod. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{12}N_2 . 2CH_3J$, gelbe, bei 242° schm. Nadeln. Beim Nitrieren von Chinophenylchinolin erhält man *o-Nitrochino-p-a-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{11}O_2N_3$, gelbes, kristallinisches, bei 281° schm. Prod. Mit $SnCl_2$ red., gibt die Nitroverb. das *o-Amidochino-p-a-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{13}N_3$, grünlich-weiße, bei 222° schm. Blättchen. *Pt-Salz*, $(C_{18}H_{13}N_3)_2 . 3H_2PtCl_6$, purpurrote Kristalle. Mit NOOH liefert die Amidoverb. das *o-Oxychino-p-a-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}ON_2$, gelbrote, bei 168° schm. Kristalle. Mit rauchender H_2SO_4 entsteht aus Chinophenylchinolin die *α-Phenylchino-p-a-chinolin-o-sulfonsäure*, grünliche, mikrokristallinische Substanz. *Ba-Salz*, $(C_{18}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$. Aus p-Amidochinolin, Paraldehyd und Brenztraubensäure gewinnt man *Chino-p-a-α-methylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Kristalle. *Na-Salz*, $C_{14}H_9O_2N_2Na$, hellgelbe Nädelchen. *Cu-Salz*, $(C_{14}H_9O_2N_2)_2Cu$, amorph, grün. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2$, kleine, gelbe Würfel. *Pt-Salz*, $(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, braunes, kristallinisches Prod., auch ein *Pt-Salz*, $C_{14}H_{10}O_2N_2 . H_2PtCl_6$ (braune Nadeln), kann man darstellen. *Saures Sulfat*, $C_{14}H_{10}O_2N_2 . 2H_2SO_4$, hellgelbe, durchsichtige Nadeln. *Chino-p-a-α-methylchinolin*, $C_{13}H_{10}N_2$, grünlich schillernde, seideglänzende, bei 88° schm. Nadeln. *Pt-Salz*, $C_{13}H_{10}N_2 . H_2PtCl_6$, graues, kristallinisches Prod. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{10}N_2 . 2CH_3J$, dunkelbraune Blättchen, Smp. 257°. *Jodäthylat*, $C_{13}H_{10}N_2 . 2C_2H_5J$, dunkelbraune, bei 239° schm. Säulen. *Tr.*

C. Willgerodt und Erwin v. Neander. Über Chino-a-p-α-phenyl- und Chino-a-p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure [1]). — Kocht man α-Amidochinolin in A. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure, so gelangt man zur *Chino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$ (I). Dieselbe bildet ein schwach gelb gefärbtes, aus mikrokristallinischen Nädelchen bestehendes Pulver vom Smp. 353 bis 355°.



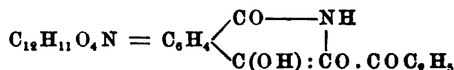
Na-Salz, $C_{19}H_{11}O_2N_2Na$, silberglänzende Blättchen. *K-Salz*, dem Na-Salz analog. *NH_4-Salz*, farblose Prismen. *Ag-Salz*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Ag$, weiß, in W. unl. *Cu-Salz*, $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Cu$, schwach grün gefärbtes, mikrokristallinisches Pulver. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{12}O_2N_2 . HCl$, wird schon durch Ä.-A. dissoziiert. *Nitrat*, $C_{19}H_{12}O_2N_2 . HNO_3$, mit W. l. zers. *Saures Sulfat*, $C_{19}H_{12}O_2N_2 . 2 H_2SO_4$, mit W. l. zers. *Pt-Salz*, $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2 H_2PtCl_6$, rötlich gefärbte kleine Nädelchen. Aus dem Ag-Salz mit CH_3J gewinnt man den *Methylester*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, weißes, mikrokristallinisches, bei 158° schm. Pulver. *Jodmethylat des Methylesters*, $C_{21}H_{17}O_2N_2J$, gelbe Nadeln, die bei 262° unter Zers. schm. *Äthylester*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, weißes, mikrokristallinisches, bei 116° schm. Pulver. Einw. rauchender HNO_3 in Ggw. SO_3-haltiger H_2SO_4 führt zu *o-Nitrochino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_4N_3$, hellgelbes, bei 285° schm. mikrokristallinisches Pulver. Gibt, mit Sn und HCl red., die *o-Amidochino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, bräunliches, bei 302 bis 303° schm. Kristallpulver. *Pt-Salz*, $(C_{19}H_{13}O_2N_3)_2H_2PtCl_6$. *o-Chlorchino-a-p-$\alpha$-phenylchinolin-$\gamma$-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$, hellbraunes, mikrokristallinisches, bei 278° schm. Pulver. *o-Bromchino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$, hellbraunes, bei 286 bis 288° schm. Pulver. *Chino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsulfosäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2(SO_3H)$, erhält man bei Einw. von rauchender H_2SO_4 auf die Carbonsäure, weißes Pulver. *Ba-Salz*, $C_{19}H_{10}O_5N_2SBa$. *o-Oxychino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$. Zur Darst. dieser Verb. bereitet man aus a-Nitro-o-amidochinolin das o-Oxy-a-nitrochinolin, amidiert dieses und behandelt die Amidoverb. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure. Die so gewonnene Oxychinophenylchinolincarbonsäure bildet ein hellgelbes, mikrokristallinisches, bei 293° schm. Prod. *Ba-Salz*, $C_{19}H_{10}O_3N_2Ba$. Mit Natronkalk erhitzt, gibt die Chino-a-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure das *Chino-a-p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{12}N_2$, derbe, weiße, bei 129° schm. Nadeln. *Pt-Salz*, $C_{18}H_{12}N_2 . H_2PtCl_6$, rötliches Pulver. *o-Nitrochino-a-p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{11}O_2N_3$, entsteht aus der vorgenannten Base mit HNO_3 und rauchender H_2SO_4, hellgelbes, mikrokristallinisches, bei 218° schm. Pulver. *o-Amidochino-a-p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{13}N_3$, weiße Krusten, Smp. 232°. *Pt-Salz*, $(C_{18}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. *Chino-o-sulfonsäure-a-p-α-phenylchinolin*, $C_{18}H_{11}N_2 . SO_3H$, unl. in Ä., schwer l. in heißem W. *Ba-Salz*, $(C_{18}H_{10}N_2SO_3)_2Ba$. *Chino-a-p-$\alpha$-methylchinolin-$\gamma$-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, wird aus α-Amidochinolin, Brenztraubensäure und Paraldehyd erhalten, Smp. 309 bis 310°. *Tr.*

[1]) Ber. 33, 2928—2935.

Isochinolin- und Acridingruppe.

S. Gabriel und J. Colman. Über 4-Oxyisocarbostyril[1]). — Vff. weisen auf die Analogie von Indoxyl und 4-Oxyisocarbostyril hin und zeigen, daß letzteres in alkalischer Lsg. durch spontane Oxydation in den zinnoberroten Körper, den sog. *Carbindigo*, übergeht. Besser erhält man den *Carbindigo*, $C_{18}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}}{CO.NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}}{NH.CO}>C_6H_4$, wenn man auf die salzsaure Lsg. des Oxyisocarbostyrils $FeCl_3$ einwirken läßt. Derselbe bildet aus sd. Nitrobzl. rubinrote, flache Nadeln, die erst über 400° schm. Der Carbindigo mit Schwefelammon in einer H-atm. red. gibt eine citronengelbe *Verb.*, $C_{18}H_{12}O_4N_2$. Mit rauchender HNO_3 entsteht aus Carbindigo das *Phtalonimid*, $C_9H_5O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}}{CO.NH}>CO$, ein Analogon des Isatins, welches bei gleicher Behandlung aus dem Indigo entsteht. Dasselbe bildet gelbliche Nädelchen, die bei 198° sintern und bei 220° unter Schäumen schm. Läßt man auf Phtalonimid KOH einwirken und fällt dann mit viel HCl, so erhält man eine Fällung von *Phtalonaminsäure*, $C_6H_4.CO(COOH)CONH_2 + 1^1/_2 H_2O$ (farbloses Kristallpulver). Wasserfrei schm. die Säure bei 178 bis 179°. *Ag-Salz*, $C_9H_6O_4NAg$, flimmernde, flache Nadeln. Im salzsauren Filtrat von obiger Fällung ist noch *Phtalonsäure* enthalten. *Tr.*

S. Gabriel und J. Colman. Über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester und dessen Homologe[2]). — Läßt man auf die alkoh. Lsg. des Phtalylglycocollesters C_2H_5ONa einwirken, so erhält man beim zweistündigen Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 100° den *4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäureäthylester*:



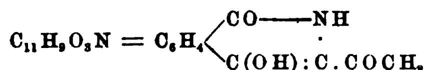
$$C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{——}NH\\ \quad\quad\quad |\\ C(OH):CO.COOC_2H_5\end{matrix}$$

schneeweiße, verfilzte, bei 194° unter vorherigem Sintern schm. Nadeln. Verwendet man an Stelle von C_2H_5ONa Natriummethylat, so erhält man unter gleichzeitiger Verdrängung des C_2H_5 durch CH_3 den *4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäuremethylester*, $C_{11}H_9O_4N$, seideglänzende, verfilzte, bei 221 bis 222° schm. Nadeln. *Na-Verb.*, $C_{11}H_8O_4NNa$, gelbes, feines Pulver. Beim Kochen mit HBr (1,49) geht der Methylester unter Abspaltung von CO_2 und CH_3Br über in *4-Oxyisocarbostyril*, $C_9H_7O_2N$, zugespitzte Nädelchen (aus Eisessig). Läßt man auf dieses Oxyisocarbostyril P und HJ bei 190° einwirken, so gelangt man zum *Isocarbostyril*, C_9H_7ON, haarfeine Nädelchen, Smp. 207 bis 208°, das mit Zn-Staub sich zu Isochinolin red. läßt. Bei Einw. von $POCl_3$ auf Isocarbostyril entsteht *1-Chlorisochinolin*, C_9H_6NCl, farblose, blätterige, bei 37 bis 38° schm. Masse, $Sdp._{768}$ 274 bis 275°. Läßt man auf Oxyisocarbostyril $POCl_3$ im Rohr bei 160 bis 170° einwirken, so erhält man neben *1,4-Dichlorisochinolin*, $C_9H_5Cl_2N$ (farblose, bei 88 bis 89° schm. Kristalle), das in langen, seideglänzenden Nadeln kristallisierende,

[1]) Ber. 33, 996—1000. — [2]) Daselbst, S. 980—995.

bei 195 bis 196° schm. *4, 1-Oxychlorisochinolin*, C_9H_6ClNO. Gibt beim Kochen mit CH_3J und methylalkoh. Kali das *4, 1-Methoxychlorisochinolin*, $C_{10}H_8ONCl$, radialfaserige, bei 77° schm. Masse, l. in HCl, daraus wieder durch W. fällbar. Kochen mit HJ liefert 4, 1-Oxychlorisochinolin, Erhitzen mit HJ und P auf 200° gibt *Tetrahydroisochinolin*. Als Vff. *α-Phtalimidopropionester*, $C_8H_4O_2:NCH(CH_3)COOC_2H_5$ (farblose, bei 61 bis 63° schm. Kristalle), der aus Phtalimidkalium und α-Brompropionester bereitet war, mit CH_3ONa zur Rk. brachten, erhielten sie *3, 4-Methyloxyisocarbostyril*, $C_{10}H_9O_2N + H_2O$, schwach gelbliche Nadeln, *Chlorhydrat*, $C_{10}H_9O_2N . HCl$. Methoxyisocarbostyril gibt, mit CH_3J und methylalkoh. Kali gekocht, das *3, 4-Methylmethoxyisocarbostyril*, $C_{11}H_{11}O_2N$, glasglänzende, spitze Nadeln, Smp. 195°. Mit HJ und P gibt Methyloxyisocarbostyril das *3-Methylisocarbostyril*, $C_{10}H_9ON$, farbloses Kristallpulver, Smp. 210 bis 211°. *3, 4, 1-Methyloxychlorisochinolin*, $C_{10}H_8ONCl$ (rhombische oder sechsseitige Prismen, Smp. 163°), bildet sich, wenn man Methyloxyisocarbostyril mit $POCl_3$ auf 150 bis 160° erhitzt. Geht durch Einw. von CH_3J und methylalkohol. KOH über in *3, 4, 1-Methylmethoxychlorisochinolin*, $C_{11}H_{10}ONCl$, harte, bei 49° schm. Kristallmasse, $Sdp._{754}$ 302 bis 304°. Wird Methyloxychlorisochinolin mit P und HJ erhitzt, so resultiert *Tetrahydro-3-methylisochinolin*, $C_{10}H_{13}N$, farbloses Öl, $Sdp._{751}$ 236 bis 237°. Bei der Darst. von dem bei 163° schm. Methylchloroxyisochinolin entsteht noch *3, 1, 4-Methyldichlorisochinolin*, $C_{10}H_7NCl_2$, farblose, bei 95 bis 95,5° schm. Kristallmasse, $Sdp._{766}$ 300 bis 312°. Diese Dichlorbase wird durch HJ zu *3-Methylisochinolin* red., während sie durch Einw. von CH_3ONa *3, 1, 4-Methylmethoxychlorisochinolin*, $C_{11}H_{10}ONCl$, liefert, feine, bei 57 bis 58° schm. Nadeln. Aus α-Brombuttersäureester und Phtalimidkalium entsteht *α-Phtalimidobuttersäureester*, $C_{14}H_{15}O_4N$ (zähe Fl., Sdp. 333 bis 337°). Derselbe gibt mit CH_3ONa das *3, 4-Äthyloxyisocarbostyril*, $C_{11}H_{11}O_2N + H_2O$, lange, glasglänzende Nadeln. *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{11}O_2N.HCl$, glasglänzende Nadeln. Mit P und HJ gibt das Äthyloxyisocarbostyril das *3-Äthylisocarbostyril*, $C_{11}H_{11}ON$, vom Smp. 140°. **Fr.**

S. Gabriel und J. Colman. Über eine Umlagerung der Phtalimidoketone[1]). — Nach Vffn. läßt sich Phtalylglycinester in Oxyisocarbostyrilcarbonsäure umlagern, während beim Benzylphtalimid eine analoge Umlagerung nicht gelang. Durch vorliegende Arbeit wird gezeigt, daß beim Acetonyl- und Phenacyl-Phtalimid eine Umlagerung im erwarteten Sinne eintritt. *Acetonylphtalimid*, $CH_3.CO.CH_2.N:C_8H_4O_2$ (Smp. 124°), in methylalkoh. Lsg. mit CH_3ONa erhitzt, gibt ein durch Ä. abscheidbares Na-Salz, aus dem man mit Essigsäure das *4-Oxy-3-acetylisocarbostyril*:

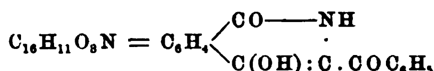


$$C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CO\text{——}NH \\ \cdot \\ C(OH):C.COCH_3\end{matrix}$$

erhält. Dieses bildet farblose, bei etwa 270° schm. Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Für diese Zus. spricht die Überführung der genannten Verb. in Isocarbostyril mittels P und HJ. *Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetylisocarbostyrils*, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, citronengelbe, sechsseitige Plättchen,

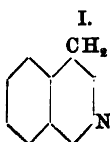
[1]) Ber. 33, 2630—2634.

die unter vorheriger Dunkelfärbung bei 250° schm. Ein *Acetyl-4-oxy-isocarbostyril*, $C_{11}H_9O_3N$ (farblose Nadeln, Smp. 207 bis 208°), bildet sich, wenn 4-Oxy-3-acetylisocarbostyril mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ erhitzt wird. *Phenacylphtalimid*, $C_6H_5CO.CH_2N:C_8H_4O_2$, wird analog dem obigen Keton in *4-Oxy-3-benzoylisocarbostyril*:



umgelagert. Dasselbe bildet haarfeine, gelbe, bei 196 bis 198° unter vorherigem Sintern schm. Nädelchen. Wird durch P und HJ unter Abspaltung von C_6H_5CO zu Isocarbostyril (Smp. 208°) red. *Tr.*

L. Rügheimer. Über die Py-Benzylisochinoline[1]). — Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin entstehen zwei Benzylisochinoline vom Smp. 117,5 bis 118 bzw. 103,5°. Das erstere ist das Hauptprod. der Rk. und ist ein *β-Benzylisochinolin* (I). Bei dem Isomeren vom Smp. 103,5° liegt gleichfalls ein Py-Derivat vor und die Benzylgruppe muß an ein dem N benachbartes C-At. gebunden sein. Ein drittes Isomeres (Smp. 50 bis 52°) bildet sich beim Erhitzen von Isochinolin mit Benzylalkohol auf 300°, oder noch besser, wenn man genanntes Gemisch in Ggw. von etwas Isochinolinchlorhydrat auf 220 bis 240° erhitzt. Das bei 50 bis 52° schm. Prod. scheint ein *μ-Benzylisochinolin* zu sein, es gibt bei der Oxydation eine *α*-Pyridincarbonsäure. *Tr.*



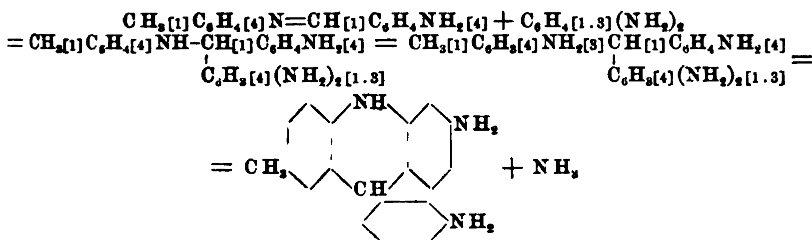
Albert Edinger. Über geschwefelte Abkömmlinge aromatischer Amine[2]). — Vf. teilt, bezugnehmend auf eine Arbeit von Gutbier[3]), mit, daß man *Thiochinanthren*, $(C_9H_5NS)_2$, Smp. 305°, schon erhält, wenn man S auf Chinolin bei 180° einwirken läßt. Bei der Untersuchung der Einw. von Chlorschwefel auf Chinolinderivate bildete sich der nebenstehende Ring nur dann, wenn in der heterocyklischen Verb. ein wirklicher Benzolkern vorhanden war. Vf. hat ferner die Einw. von S auf Acridin untersucht und hierbei ein *Mesothioacridon* (große, rote Nadeln, Smp. 275°) erhalten. Dasselbe erhält man auch aus Acridon beim Erhitzen mit S und P auf 200°. Auch ein *Mesobromacridin* (Smp. 119°), sowie ein *Mesojodacridin* (Smp. 169°) hat Vf. bereitet. Thioacridin läßt sich nach Schotten-Baumann in die *Benzylverb.*, $C_7H_7S.C_{13}H_8N$, sowie die *Benzoylverb.*, $C_6H_5.CO.S.C_{13}H_8N$, verwandeln. *Tr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Acridinfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 106719[4]). — Erhitzt man p-Amidobenzylidenverbb. primärer Amine (mit besetzter p-Stellung) mit salzsauren m-Diaminen auf 180°, so entsteht durch Umlagerung des zunächst sich bildenden Leukauramins ein Triphenylmethanderivat, bei welchem, da die p-Stellung des mit dem N gebundenen Amins besetzt ist, der Methan-C des Leukauramins in die o-Stellung zum N eingreift. Unter NH_3-Abspaltung bildet sich ein

---

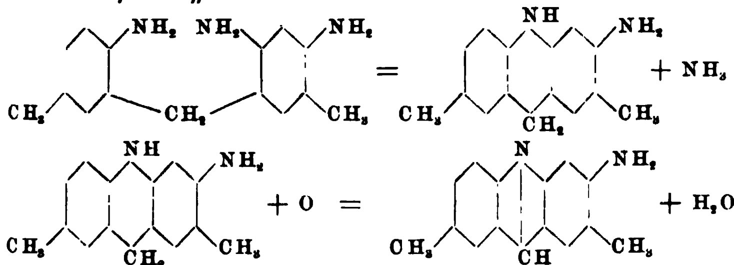
[1]) Ber. 33, 1719—1720. — [2]) Daselbst, S. 3769—3770. — [3]) Daselbst, S. 3358; vgl. diesen JB., S. 1527. — [4]) Patentbl. 21, 60.

Dihydroacridinderivat, welches sich im Laufe des Prozesses zu dem Acridinfarbstoff oxydiert.



Statt des *Amidobenzyliden-p-toluidins* kann man auch *Amidobenzyliden-m-xylidin* oder *Amidobenzyliden-β-naphtylamin*, statt *m-Phenylendiamin m-Toluylendiamin* anwenden. Die Amidobenzylidenverbb. werden entweder durch Reduktion der betreffenden p-Nitrobenzylidenverbb. oder nach den Angaben des Patentes Nr. 99542 [1]) erhalten. Die erhaltenen Farbstoffe sind dunkelbraune, in heißem W. mit rötlich gelber Farbe und starker, gelbgrüner Fluorescenz ll. Pulver. Alkalien und NH_3 fällen die Basen als gelbe, flockige Niederschläge, welche in A. und Ä. mit intensiver Fluorescenz l. sind. Die Farbstoffe färben tannierte Baumwolle und Leder rötlichgelb. p-Amidobenzyliden-m-xylidin liefert die rotstichigsten, p-Amidobenzyliden-β-naphtylamin die gelbstichigsten Farbstoffe. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Acridinfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 107626] [2]). — Die Triamidodiphenylmethanderivate des Patents Nr. 107718 [3]) gehen durch Abspaltung von NH_3 und Oxydation in *Amidoacridinfarbstoffe* über.



Statt von den fertigen Triamidodiphenylmethanen auszugehen, kann man auch die durch Reduktion von o-Nitrobenzylanilin, -o- und p-Toluidin, -Xylidin usw. gewonnenen o-Amidobenzylbasen oder die aus p-Toluidin oder m-Xylidin und Formaldehyd darstellbaren Homologen mit den Chlorhydraten von m-Diaminen erhitzen. Es entstehen in der Schmelze die Triamidobasen, welche unter den herrschenden Umständen sogleich unter Abspaltung von NH_3 in die Dihydroacridinkörper übergehen. Als Oxydationsmittel (die Farbstoffbildung tritt übrigens auch ohne Zusatz eines

[1]) Patentbl. 19, 795; vgl. JB. f. 1898, S. 1915. — [2]) Patentbl. 21, 397. — [3]) Daselbst, S. 218.

solchen ein) können Nitrokörper, Azokörper, Chloranil usw. dienen. Die erhaltenen Farbstoffe bilden dunkle, in heißem W. mit rötlichgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz ll. Pulver. NH_3 und Alkalien fällen aus der wäss. Lsg. die Basen als gelbe, in A. und Ä. mit schwach gelber Farbe und starker Fluorescenz l. Niederschläge. Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von tannierter Baumwolle und Leder. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Acridinreihe. [D. R.-P. Nr. 114261][1]). — Durch Kondensation der im Verfahren des Patents Nr. 79250[2]) beschriebenen Säurederivate von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen mit Aminen oder Diaminen der Benzol- und Naphtalinreihe, in welche eine Amidogruppe in o-Stellung zum Methankohlenstoff eintritt (z. B. p-Toluidin, p-Phenetidin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Amidodialkylanilin, m-Toluylendiamin), erhält man neue Basen, welche durch Erhitzen mit verd. Säuren bei verhältnismäßig niederer Temperatur in wertvolle Acridinderivate übergehen, indem unter Abspaltung des Säureesters und von NH_3 Ringschluß eintritt. So trägt man fein gepulvertes *m-Toluylendiamin* in eine Lsg. von *Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol* in HCl und verd. Essigsäure ein. Nach kurzer Zeit ist das Hydrol verschwunden und wird durch Zusatz von überschüssiger NaOH die neue Base als schwach gefärbter, flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe wird filtriert und mit verd. H_2SO_4 6 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lsg. wird nach teilweiser Abstumpfung der Säure durch Alkalien und nach dem Erkalten behufs völliger Oxydation mit $FeCl_3$-Lsg. versetzt. Der Farbstoff wird mit NaCl und $ZnCl_2$ ausgefällt. Er stellt ein braunes, nach einiger Zeit zu einer festen, nach dem Trocknen leicht pulverisierbaren Masse erstarrendes Harz dar; das so erhaltene braune Farbstoffpulver ist ll. in kaltem W. mit brauner Farbe und färbt tannierte Baumwolle, sowie Leder in sehr klaren, phosphinähnlichen gelben Tönen an.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 116353[3]), erhält man dieselben Farbstoffe, wenn man die in o-Stellung zum Methankohlenstoff amidierten Äthyldiamidodiphenyl- oder -ditolylmethane mit den Salzen solcher primärer aromatischer Mono- oder Diamine erhitzt, in welche der Methankohlenstoff in o-Stellung zu einem NH_2 eingreift. *Oett.*

Henri Terrisse und Georges Darier in Genf. Verfahren zur Darstellung von Acridinfarbstoffen mittels Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 107517][4]). — Zunächst werden die Kondensationsprodd. von 1 Mol. eines aromatischen m-Diamins mit 1 Mol. Formaldehyd in wäss. Lsg. oder Suspension mit dem salzsauren Salz eines in p-Stellung substituierten aromatischen Monamins bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Die zuerst flüssige Masse erstarrt nach und nach zu einem Kristallbrei. Nach weiterem $^1/_2$stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Rk. beendet. Die entstandenen abgeschiedenen Imide, $NH_2-X-NH-CH_2-NH-Y$ (X stellt das

---

[1]) Patentbl. 21, 1428. — [2]) Daselbst 16, 150; vgl. JB. f. 1895, S. 1693. — [3]) Patentbl. 21, 1609. — [4]) Daselbst, S. 193.

Radikal des Metadiamins, Y stellt das Radikal des p-substituierten aromatischen Amins dar), werden nun mit dem salzsauren Salz eines p-substituierten aromatischen Amins, zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsmittels, auf 120 bis 160° erhitzt. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Um den Farbstoff zu isolieren, wird die noch geschmolzene Masse in W. gegossen, das als Lösungsmittel eventuell verwendete, in p-Stellung substituierte Amin eventuell mit Wasserdampf abdestilliert und die kalte Lsg. des Farbstoffes durch Filtration von den gebildeten harzigen Nebenprodd. befreit. Der durch Salpeterlsg. ausgefällte, gepreßte und getrocknete Farbstoff (aus m-Toluylendiamin und p-Toluidin auf diese Weise hergestellt) bildet ein orangefarbiges, tannierte Baumwolle gelborange, Seide gelb und Leder phosphinartig färbendes Pulver. Die wäss. Lsg. ist goldgelb mit grüner Fluorescenz und wird durch Alkalien in schönen gelben Flocken gefällt. *Oett.*

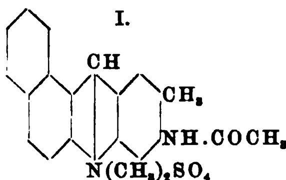
F. Ullmann und E. Naef. Über Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2′-Methyl-1,2-naphtacridin [1]). — Als Vff. Anilinchlorhydrat auf *Dioxydinaphtylmethan* einwirken ließen, erhielten sie nicht die gewünschte Hydroacridiniumverb., sondern Dinaphtoxanthen und Diphenyldiaminodinaphtylmethan neben äußerst geringen Mengen eines Acridinderivats. Als nun statt salzsaurem Anilin salzsaures p-Toluidin, sowie etwas p-Toluidin mit Dioxydinaphtylmethan langsam auf 150 bis 160° erhitzt wurde, entstand als Hauptprod. *Methylnaphtacridin* (Smp. 158°) neben β-Naphtol, indem das zunächst entstehende Methylhydronaphtacridin durch Oxydation in das genannte Acridinderivat übergeht. Dasselbe Methylnaphtacridin (Smp. 158°) bildet sich ferner äußerst glatt aus Trioxymethylen, wenn man dieses auf ein Gemenge von β-Naphtol und p-Toluidin reagieren läßt. Ferner erhält man dasselbe Prod. durch Einw. von β-Naphtol auf Methylendi-p-tolyldiimid oder aus Anhydroformaldehyd-p-toluidin und β-Naphtol. Das *Methylhydronaphtacridin* bildet feine weiße Nadeln, die zwischen 190 und 193,5° schm. Das *Methylnaphtacridin* bildet sternförmig gruppierte Nadeln (Smp. 158°), Sdp. 460°. Die schwach gefärbte alkoh. Lsg. zeigt intensive, blaue Fluorescenz. *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{13}N.HCl$, gelbe Nadeln. *Nitrat*, $C_{18}H_{13}N.HNO_3$, gelbes Prod. *Pikrat*, gelbes Pulver. Mit rauchender H_2SO_4 erhält man *Methylnaphtacridinsulfosäure*, $C_{18}H_{12}N.SO_3H$, mattgelbes Pulver. *Tr.*

F. Ullmann und E. Naef. Über Synthesen in der Acridinreihe. II. 2′-Methyl-3′-amido-1,2-naphtacridin [2]). — Das *2′-Methyl-3′-amido-1,2-naphtacridin*, $C_{18}H_{14}N_2$ (Smp. 244), bildet sich bei der Einw. von m-Toluylendiamin auf Dioxydinaphtylmethan, ferner bei Einw. von Trioxymethylen auf ein Gemenge von m-Toluylendiamin und β-Naphtol. Es wird dann in der Arbeit die Einw. von β-Naphtol auf die verschiedenen Kondensationsprodd. von m-Toluylendiamin und Formaldehyd beschrieben. Formaldehyd und m-Toluylendiamin reagieren, je nach den Versuchsbedingungen, unter Bildung von Anhydroformaldehyd-m-toluylendiamin oder Tetraamidoditolylmethan. Das erstere Prod. bildet sich in neutraler, das letztere in saurer Lsg. Zur Darst. der Leukoverb., sowie auch zur Gewinnung des Methylamidonaphtacridins eignet sich die Behand-

[1]) Ber. 33, 905—912. — [2]) Daselbst, S. 912—919.

lung von Tetraamidoditolylmethan mit β-Naphtol. Das *Methylaminohydronaphtacridin*, $C_{18}H_{16}N_2$, bildet ein fast weißes Kristallpulver vom Smp. 195 bis 198°, es wird beim Liegen an der Luft langsam oxydiert. Das *Methylamidoacridin*, $C_{18}H_{14}N_2$, bildet aus Xylol schöne gelbe Nadeln oder dicke, braungelbe, xylolhaltige, bei 244° schm. Kristalle. Die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in Eisessig sind gelborange bzw. gelbgrün gefärbt und fluorescieren grün. *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{15}N_2Cl$, rote Nadeln. *Pt-Salz*, gelbbrauner, in W. unl. Niederschlag. *Acetylverb.*, $C_{20}H_{16}N_2O$, farblose Prismen (aus Nitrobenzol), Smp. 320 bis 321°. Letztere Verb. ist besonders zur Reinigung des Methylaminonaphtacridins geeignet. *Tr.*

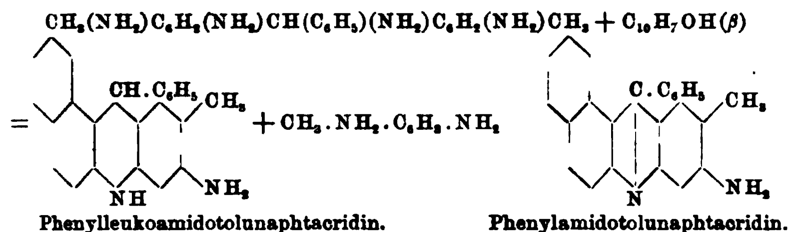
E. Ullmann und E. Naef. Über Amidonaphtacridiniumverbindungen [1]). — Vff. ließen zunächst auf die Acetylverb. des *Methylamidonaphtacridins* CH_3J einwirken und erhielten dann beim Verseifen des Jodmethylats die unten genannte Acridiniumverb. Da die Anlagerung von Jodalkylen nur unter Druck bei 150° vor sich geht, so haben Vff. noch einen anderen Weg zur Darst. der Acridiniumverb. eingeschlagen. Sie ließen $SO_4(CH_3)_2$ auf die Nitrobenzollsg. des Methylacetamidonaphtacridins einwirken und gelangten so sofort zu dem reinen *methylschwefelsauren Salz* des *2',10-Dimethyl-3'-acetamido-1,2-naphtacridiniums*, $C_{22}H_{22}O_5N_2S$ (I), citronengelbe Nadeln. Das Methylsulfat ist ebenso wie das entsprechende Chlorid, Jodid und Nitrat schwer l. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ll. aber in W. Beim Erhitzen mit konz. HCl wird die Acetylverb. verseift und gibt, wenn man HCl dann mit NH_3 neutralisiert, mit NO_3K das Nitrat $C_{19}H_{17}O_3N_3$. Man kann auch Methylamidonaphtacridin in Nitrobenzol mit $(CH_3)_2SO_4$ behandeln und dann das entstehende Dimethylsulfat in obiges Nitrat überführen. Das *2',10-Dimethyl-3'-amido-1,2-naphtacridiniumnitrat*, $C_{19}H_{17}O_3N_3$, bildet Kristalle (aus A.), die sich bei 286 bis 290° zers. *Bichromat*, $(C_{19}H_{17}N_2)_2Cr_2O_7$, roter, kristallinischer Niederschlag. Bei Anwendung von überschüssigem $(CH_3)_2SO_4$ entstand die *Verb.* $C_{20}H_{20}N_2O_4S$. Einw. von Bromäthyl auf Methylacetamidonaphtacridin in Chlf. im Rohr bei 150° gab *2'-Methyl-10-äthyl-3'-acetamido-1,2-naphtacridiniumbromid*, $C_{22}H_{21}.ON_2Br$, schöne, gelbe Nadeln, Smp. 265 bis 269°. Mit HBr verseift, entsteht *2'-Methyl-10-äthyl-3'-amido-1,2-naphtacridiniumbromid*, $C_{20}H_{19}N_2Br$, rote, bei 298° unter Zers. schm. Kristalle. *Tr.*



Fritz Ullmann in Genf. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe. [D. R.-P. Nr 108273] [2]). — Statt des im Patent Nr. 104667 [3]) verwendeten Tetraamidoditolylmethans werden die aus 1 Mol. Benzaldehyd bzw. dessen Substitutionsprodd. und 2 Moll. m-Diamin entstehenden substituierten Triphenylmethane mit β-Naphtol behandelt. So liefert Tetramidoditolylphenylmethan und β-Naphtol zunächst unter Abspaltung von m-Toluylendiamin das Phenylleukoamido-

[1]) Ber. 33, 2470—2475. — [2]) Patentbl. 21, 278. — [3]) Daselbst 20, 717; vgl. JB. f. 1899, S. 2375.

tolunaphtacridin, welches durch Oxydation in Phenylamidotolunaphtacridin übergeht.

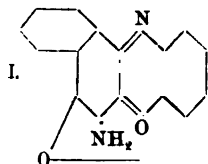


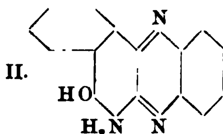
Phenylleukoamidotolunaphtacridin. Phenylamidotolunaphtacridin.

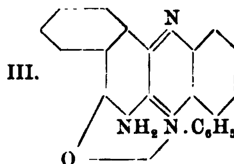
Das Chlorhydrat des Amidotoluphenylnaphtacridins bildet rote, in W. schwer, in A. und Eisessig leichter l. Kristallblättchen. Die Lsgg. sind orangegelb gefärbt und fluorescieren stark grün. Alkalien fällen daraus die Farbbase als gelbe, in Ä. schwer mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz l. Flocken. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird in orangegelben, sehr klaren Tönen angefärbt. *Oett.*

Oxazine und Thiazine.

F. Kehrmann und Gregoire Barche. Über Synthesen von Oxazin- und Azinderivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure [1]). — Durch Acetylieren der Aminonaphtalinsäure von Diehl und Merz mittels Essigsäureanhydrid wird das *3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinon* erhalten und dieses mit o-Aminophenol und Essigsäure erwärmt. Man erhält *5-Acetaminophenonaphtoxazon*, $C_{18}H_{12}N_2O_3$, orangegelbe Nädelchen aus Eisessig, welche sich bei etwa 310° zers. und durch 50%ige H_2SO_4 zu *5-Aminophenonaphtoxazon* (I), dunkelrote Nädelchen, Smp. 211—212°, aus Bzl.-A., verseift werden. Die Verb. I ist identisch mit dem Amin, welches durch Nitrieren des Phenonaphtoxazons und Reduktion des Nitroprod. erhalten wurde. Somit ist erwiesen, daß die Nitrogruppe beim Nitrieren des Phenonaphtoxazons in die 5-Stellung tritt. Analog erhält man bei Verwendung von Nitroaminophenol *2-Nitro-5-acetaminophenonaphtoxazon*, $C_{18}H_{11}N_3O_5$, hellrotbraune Nädelchen aus Eisessig, *2-Nitro-5-aminophenonaphtoxazon*, $C_{16}H_9N_3O_4$, schwarze Blättchen, Smp. 288°, und aus diesem durch $SnCl_2$ und HCl *2,5-Diaminophenonaphtoxazon*, $C_{16}H_{11}N_3O_2$, dunkelviolette Nädelchen aus A., Smp. 308°, dessen *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{15}N_3O_4$, ziegelrote Nädelchen darstellt.



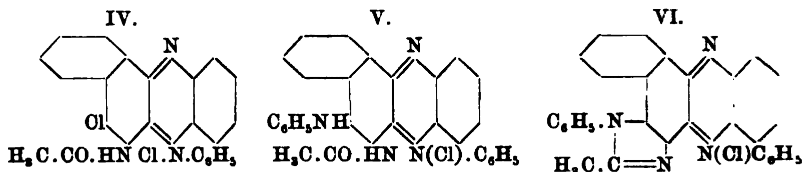




Wird Acetaminooxynaphtochinon mit o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat in starker Essigsäure erwärmt, so entsteht *5-Acetamino-*

[1]) Ber. 33, 3067—3074.

6-oxynaphtophenazin, $C_{18}H_{13}N_3O_2$, Smp. 257 bis 258°, welches zu *5-Amino-6-oxynaphtophenazin* (II), $C_{16}H_{11}N_3O$, dunkelviolette Nädelchen aus Eisessig, Smp. 225°, aufgespalten werden kann. Wird das Chinon aber mit o-Aminodiphenylamin kondensiert, so entsteht *5-Acetylaminorosindon*, $C_{24}H_{17}N_3O_2$, granatrote Nädelchen aus A.-Bzl., Smp. 249 bis 250°, und aus diesem *5-Aminorosindon* (III), $C_{22}H_{15}N_3O$, dunkelblaue Nadeln aus A.-Bzl., Smp. 215 bis 216°.



Durch Behandlung des Acetylaminorosindons mit $POCl_3$ und PCl_5 nach O. Fischer und Hepp entsteht *6-Chlor-5-acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid* (IV), dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{24}H_{17}N_3OCl_2)_2PtCl_4$, und *Bromür*, $(C_{24}H_{17}N_3OCl)Br$, analysiert werden. Anilin verwandelt Verb. IV in der Kälte leicht in das *Chlorür des 5-Acetaminophenylrosindulins* (V), grüne Nädelchen, welche unter Verlust von W. leicht in das *Imidazolderivat* (VI), $C_{30}H_{21}N_4Cl$, dunkelbraunrote Prismen, dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{30}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$, analysiert wird, übergeht. *Fro.*

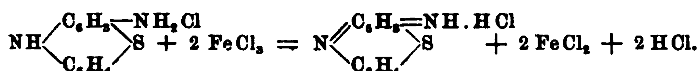
L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyanine. [D. R.-P. Nr. 108550] [1]). — Durch Reduktion der Gallocyanine in saurer oder alkalischer Lsg. erhält man unter Aufnahme von H Leukoderivate derselben. Diese Leukokörper liefern beim Färben und Drucken reinere, kräftigere und blauere Nuancen als die ursprünglichen Gallocyanine, sind als Chlorhydrate bedeutend leichter in W. l. als die Chlorhydrate der betreffenden Gallocyanine. Das durch Reduktion von Gallaminblau erhaltene Leukogallocyanin ist eine grünliche Masse, die in W. mit fahl bräunlichgrüner, in konz. H_2SO_4 mit dichroitischer, weinroter Färbung l. ist. Durch Zusatz von geringen Mengen eines Oxydationsmittels geht die Färbung der Lsg. in H_2SO_4 in intensives Blau über. Die verschiedenen *Leukogallocyanine* lassen sich beinahe gleich leicht zu Farbstoffen oxydieren. *Oett.*

Marcel Schoen in Genf. Herstellung photographischer Bilder mittels diazotierter o-Amidosalicylsäure. [D. R.-P. Nr. 111416] [2]). — Mit diazotierter *o-Amidosalicylsäure* oder deren Substitutionsprodd., besonders den Sulfosäuren, getränkte und unter einem Negativ belichtete Papiere geben durch einfaches Waschen in W. fixierbare Bilder. Nach Annahme des Erfinders entsteht durch die Belichtung ein *Oxazinfarbstoff*. *Oett.*

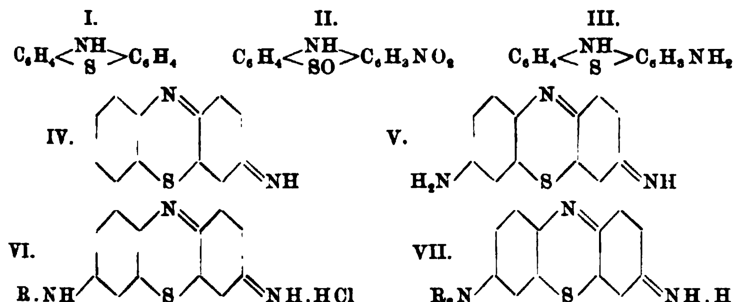
W. G. Schaposchnikow. Über neue blaue Farbstoffe aus der Thiazinreihe [3]). — Vf. berichtet über Thiazine, welche bei der Einw. von Aminen auf Thiodiphenylimid entstehen. Als Ausgangsprod. diente das

[1]) Patentbl. 21, 398. — [2]) Daselbst, S. 886. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 230—248.

Thiodiphenylamin (I), welches nach Bernthsen[1]) aus S und Diphenylamin erhalten wurde, wobei aber Vf. fand, daß es besser ist, möglichst schnell die für die Rk. günstige Temperatur (250°) und nicht, wie Bernthsen angibt, allmählich zu erreichen. Durch Behandeln mit HNO_3, D. 1,240, bei gewöhnlicher Temperatur und unter teilweiser Abkühlung mit Schnee wurde das *Mononitrothiodiphenylaminsulfoxyd* (II), graugelbe Blättchen, Smp. 257°, erhalten, welches von den bei dieser Rk. entstehenden Dinitroderivaten durch Kristallisation aus heißem Eisessig getrennt wurde, in welchem das Mononitroderivat viel schwerer l. als das Dinitroderivat ist. Durch Erwärmen mit Sn und HCl geht dieses Sulfoxyd in das *Amidothiodiphenylamin* (III) über, dessen *$ZnCl_2$-Doppelsalz* gut ausgebildete weiße Nadeln oder Täfelchen darstellt. Durch $FeCl_3$ wird dieses Amin in das Chromogen der Thiazinfarbstoffe, das *Imidothiodiphenylamin* (IV), übergeführt nach der Rk.:



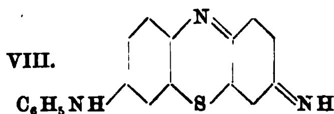
Es gibt mit $ZnCl_2$ ein Doppelsalz, das, im Gegensatz zu den Angaben von Bernthsen, in A. nicht ll. ist. Von seinen Salzen wurden analysiert: das *Bichromat*, $(C_{12}H_8N_2S)_2Cr_2O_7$, und *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_9N_2SCl)_2PtCl_4$. Dieselbe Verb. erhielt Vf. aus dem Thionin oder Lauthschen Violett (V) durch Entfernung einer NH_2-Gruppe, indem er diesen Körper in 75%iger H_2SO_4-Lsg. diazotierte und die erhaltene Diazoverb. bei gewöhnlicher Temperatur mit A. behandelte. Diese Umwandlung stellt die Verb. zwischen den Thiazinfarbstoffen und ihrem Chromogen her. Andererseits kann man durch Einw. von Aminen eine ganze Reihe neuer Farbstoffe erhalten. Diese Rk. ist gerade so allgemeinen Charakters, wie sie Vf. früher[2]) für die Azoniumfarbstoffe nachwies. Der Aminrest tritt wahrscheinlich in die p-Stellung zum Azinstickstoff, und die entstehenden Farbstoffe entsprechen den Formeln VI oder VII.

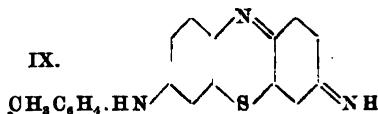


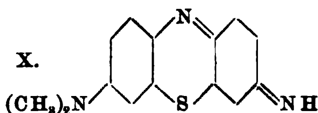
Diese Rk. findet sehr leicht statt. Ist das Amin eine Fl., so geht die Rk. schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sonst muß man, eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels, etwas erwärmen. Es wurden folgende Amine mit dem Iminothiodiphenylimid in Rk. gebracht: a) primäre Amine: Methyl-, Äthyl-, Benzylamin, Anilin, o- und p-Toluidin,

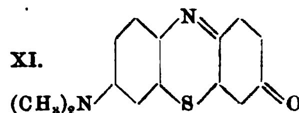
[1]) Ann. Chem. 230, 78; JB. f. 1885, S. 2224 ff. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 125, 549; JB. f. 1898, S. 2475.

m-Xylidin, o-Anisidin, p-Phenetidin, o-, m- und p-Chloraniline, α- und β-Naphtylamin. Ebenso die folgenden Basen, welche als primäre Amine reagieren: Diamidoazobenzol, Benzidin, Dianisidin, Tolidin, m- und p-Amidoacetanilid, m-Toluylendiamin, Methyl-, Äthyl-, Benzyl-m-toluylendiamin; b) sekundäre Amine: Dimethyl-, Diäthylamin, Piperidin, Methylanilin, Äthylanilin, Äthyl-o-toluidin, Äthyl-α-naphtylamin, Benzyl-α-naphtylamin; c) tertiäre Amine: Trimethylamin, Dimethyl-, Diäthylanilin, Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-p-toluidin. Die tertiären Amine reagieren etwas schwieriger als die anderen, wahrscheinlich deshalb, weil dabei ein Radikal abgespalten wird. Alle nach diesem Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind blau, in ihren Nuancen von Violett bis Grünlich wechselnd.

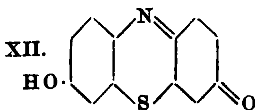
VIII.


IX.


X.


XI.


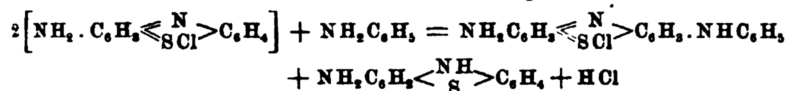
Sie färben Seide, Wolle und tannierte Baumwolle in Schattierungen von Violettblau bis Grünlichblau. Die Färbungen sind gegen Licht, Säuren und Seife sehr beständig. Folgende Verbb. werden ausführlich beschrieben: *Phenylthionin* (VIII), aus Anilin und Imidothiodiphenylimid erhalten. Es wurden von ihm folgende Salze dargestellt, die alle ll. in heißem W., leichter in A. und noch besser in Essigsäure sind. Das Chloroaurat und Chloroplatinat sind in W. unl. Fast alle Salze enthalten Kristallwasser und schm., aber unter Zers. *HCl-Salz*, $C_{18}H_{14}N_3SCl.H_2O$; *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$; *HBr-Salz*, $C_{18}H_{14}N_3SBr.H_2O$; *HNO_3-Salz*, $C_{18}H_{14}N_4SO_3.H_2O$; *Bichromat*, $(C_{18}H_{13}N_3S)_2Cr_2O_7.H_2O$. *o-Tolylthionin* (IX). Es wurde von seinen Salzen das *HNO_3-Salz*, $C_{19}H_{16}N_4SO_3.H_2O$, analysiert. *as-Dimethylanilin* (X), aus Dimethylamin und Imidothiodiphenylimid. Es erwies sich als mit dem „*Gentianinblau*“ der Firma Geigy in Basel identisch. Von seinen Salzen wurden analysiert: das *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$, und *Bichromat*, $(C_{14}H_{13}N_3S)_2Cr_2O_7.H_2O$. Durch Kochen mit Alkalien entstehen aus ihm: 1. *Dimethylthionolin* (XI), kupferglänzende Kriställchen, unl. in Alkalien, und 2. *Thionol* (XII). Aus der Arbeit zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Das Imidothiodiphenylimid ist das wahre Chromogen der Thiazinfarbstoffe. 2. Nach ihrem chemischen Verhältnis zu ihrem Chromogen bilden die Thiazine eine vollständige Analogie zu den Safraninen und Indulinen. 3. Die Einw. von Aminen auf Substanzen, welche dreiwertigen Azinstickstoff und eine freie p-Stellung zu demselben enthalten, ist ebenso allgemein wie bei den Safraninen und Indulinen. *Luc.*

XII.


F. Kehrmann und F. Schaposchnikow. Über Farbstoffe der Thioningruppe[1]). — Die Muttersubstanz der Thioninfarbstoffe ist das von Bernthsen entdeckte *Imidothiodiphenylimid*, welches Vff. rationell

[1]) Ber. **33**, 3291—3295.

als *3-Aminophenazthionium* bezeichnen möchten. Ammoniak und Aminbasen wirken leicht auf diese Substanz. So reagiert z. B. Anilin:



$$2\left[NH_2 . C_6H_3{<}^{N}_{SCl}{>}C_6H_4\right] + NH_2C_6H_5 = NH_2C_6H_3{<}^{N}_{SCl}{>}C_6H_3 . NHC_6H_5 + NH_2C_6H_3{<}^{NH}_{S}{>}C_6H_4 + HCl$$

Das Aminothiodiphenylamin, welches so neben dem substituierten Thionin entsteht, wird aber durch den Luftsauerstoff leicht wieder zum Ausgangsmaterial oxydiert, so daß man durch Durchsaugen von Luft eine vollständige Umwandlung erzielen kann. Die Einführung einer Phenylgruppe in eine Aminogruppe des Thionins bringt den gleichen tinktoriellen Effekt hervor wie 4 Methylgruppen. Mit Anilin entstehen die Salze des *3-Amino-6-anilinophenazthioniums (Phenylthionins): Chlorid*, $C_{18}H_{14}N_3SCl + H_2O$, *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$, *Bromhydrat*, $C_{18}H_{14}N_3SBr + H_2O$, *Nitrat*, $C_{18}H_{14}N_4SO_3 + {}^1/_2 H_2O$, *Bichromat*, $(C_{18}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7 + H_2O$. Analog erhält man *o-Tolylthioninchlorid* und *-nitrat*, $C_{19}H_{16}N_4SO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Ebensó mit Dimethylamin *Dimethylthionin*, dessen Chlorid identisch mit dem „*Gentianin*" ist, dessen *Chlorplatinat*, $(C_{14}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$, und *Bichromat*, $(C_{14}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7$, analysiert werden. *Fro.*

Georg Cohn. Zur Kenntnis des Leukomethylenblaus [1]). — Ein einfaches Verfahren zur Darst. der Acylderivate des Leukomethylenblaus besteht darin, daß das Chlorzinkdoppelsalz (auch Zinnchloriddoppelsalz) der Leukobase mit Säurechloriden in Pyridinlsg. gekocht wird. So werden dargestellt *Benzoylleukomethylenblau*, $C_{23}H_{23}ON_3S$, Smp. 185 bis 187°, *Anisylleukomethylenblau*, Smp. 106 bis 107°, das bereits bekannte *Acetylleukomethylenblau*, ferner *Propionylleukomethylenblau*, $C_{19}H_{23}ON_3S$, Smp. 145 bis 146°, *Butyrylleukomethylenblau*, Smp. 143°, und *Valerylleukomethylenblau*, Smp. 155 bis 156°. *Fro.*

Georg Cohn in Görlitz. Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Leukothioninfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 113721] [2]). — Statt der *Leukoverb. des Methylenblaus* werden deren luftbeständige Doppelsalze durch Behandlung mit Säurechloriden oder Anhydriden bei Ggw. von Pyridin oder einer anderen tertiären Base acidyliert. Außer dem bekannten Acetylleukomethylenblau werden so noch andere Leukomethylenblau-, Leukoäthylenblau- und Leukomethyltoluthioninderivate aus den betreffenden Doppelsalzen mit Metallsalzen (besonders $ZnCl_2$-Doppelsalzen) dargestellt. Dieselben zeichnen sich zum Teil durch große Stabilität (Benzoyl- und Anisylverb. des Leukomethylenblaus), zum Teil durch den Gehalt an therapeutisch wirksamen Stoffen (Valerylleukomethylenblau) aus. Die Prodd. sollen als Heilmittel gegen Malaria und Nervenschmerzen verwendet werden. *Oett.*

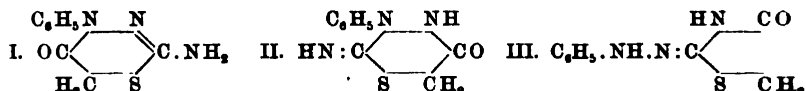
Heinrich Rosin. Einige weitere Bemerkungen über das Eosinmethylenblau [3]). — Zur Färbung histologischer Präparate wird *Eosin* mit *Methylenblau* gemischt und liefert dabei dieselben Farbstoffe, welche sich bei der Zers. des Methylenblaus selbst bilden, nämlich *Methylenviolett*, *Methylenazur* und einen neuen Farbstoff, welchen Vf. *Methylen-*

---

[1]) Ber. **33**, 1567—1568. — [2]) Patentbl. **21**, 1381. — [3]) Centralbl. f. Physiol. **13**, 561—565; Ref. Chem. Centr. 71, I, 351—352.

orange nennt. Vf. trennt die Farbstoffe durch ihre verschiedene Löslichkeit in A., Ä. und Chlf. *Fro.*

C. Harries und E. Klamt. Über die Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin [1]). — Die Mitteilung ist veranlaßt durch eine vor kurzem erschienene Abhandlung von G. Frerichs und H. Beckurts: „Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren" [2]). *Phenylhydrazin* wirkt auf *Rhodanessigsäure* ein unter Bildung von *Anilimidocarbaminthioglycolsäure,* $C_6H_5.NH.N:C(NH_2).S.CH_2.COOH$, welche beim Schmelzen H_2O verliert und in ein Prod. übergeht, das man bequemer aus Phenylhydrazin und Rhodanessigester erhält. Für dieses Prod. stellen Vff. drei Formeln auf:



Von diesen Formeln wird die erste bevorzugt, da sich der neue Stoff diazotieren, aber nicht nitrosieren läßt, und weil eine mittels Methylphenylhydrazin dargestellte *Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure,* $C_6H_5N(CH_3).N:C(NH_2).S.CH_2.COOH$, sich nicht anhydrisieren läßt. Das Kondensationsprod. I. soll *Phenylaminopyrithiazinon* heißen. Aus Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin entsteht in äth. Lsg. *Anilimidocarbaminthioglycolsäure,* $C_9H_{11}O_2N_3S$, Smp. 149° aus A., analog mit Methylphenylhydrazin *Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure,* $C_{10}H_{13}O_2N_3S$, Smp. 146°. Wird die Anilsäure 5° über ihren Smp. erhitzt, so entsteht *Phenylaminopyrithiazinon* (I), $C_9H_9ON_3S$, Smp. 176°, dieselbe Verb. erhält man durch Kochen von Rhodanessigester mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Mit konz. HCl liefert diese Verb. ein *Chlorhydrat,* $C_9H_9ON_3S.HCl$, liefert aber auch mit Alkalien Salze. Mit salpetriger Säure entsteht aus dem Amidothiazinon *Phenyldiazopyrithiazinon,* $C_9H_8O_2N_4S$, Smp. 130° unter Zers., eine sehr unbeständige Verb., die sich beim Kochen ihrer Lsgg. zers. *Hydrazinhydrat* wirkt auf *Rhodanessigsäure* unter Bildung von *Diamidocarbimidothioglycolsäure,* $H_2N.N:C(NH_2).S.CH_2.COOH$, Nadeln, Smp. 92°, welche beim Kochen ihrer Lsg. W. abspaltet und eine *Verb.* $C_3H_5ON_3S$, Smp. 277°, liefert. *Fro.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 108945] [3]). — Statt des Aufdruckens der Oxindophenolthiosulfosäuren bei Ggw. schwach alkalisch wirkender Salze, wie Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Chromoxydsalzen, wird die Faser mit den alkalisch wirkenden Salzen für sich imprägniert und dann mit den *Oxindophenolthiosulfosäuren* zusammen mit den Chromoxydsalzen überdruckt oder überklotzt, oder man verfährt umgekehrt. *Oett.*

The Clayton Aniline Co. Limited in Clayton, Manchester, England. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger, substantiver Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 106030] [4]). — Durch Kochen von *Nitrosophenol* (1 Mol.) mit einer wäss. Lsg. von *Natriumthiosulfat* (1 Mol.) und überschüssiger Mineralsäure erhält man unter Entw. von SO_2 einen schwarzen

---

[1]) Ber. 33, 1152—1160. — [2]) Arch. Pharm. 238, 9; vgl. diesen JB., S. 881. — [3]) Patentbl. 21, 432. — [4]) Daselbst, S. 10.

Farbstoff, dessen Nuance durch mehr Nitrosophenol brauner, durch weniger Nitrosophenol schwächer und grüner wird. Bei Anwendung von 2 Mol. Natriumthiosulfat auf 1 Mol. Nitrosophenol ohne Erhitzen geht fast das ganze Nitrosophenol in Lsg., und man erhält durch Filtrieren eine beständige Lsg. des Zwischenprod., welche durch Erhitzen mit Säure und Nitrosophenol den schwarzen Farbstoff liefert, durch Erhitzen für sich jedoch einen Baumwolle grüngrau bis blaugrau färbenden Farbstoff gibt. Der neue Farbstoff ist ll. in kaustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in Natriumsulfid. Die Lsgg. sind kohlschwarz. Die mit neutralem schwefligsaurem Natron erhaltene violettschwarze Lsg. wird beim Ansäuern braun. Das Prod. ist in wäss. HCl unl., in konz. H_2SO_4 ll. mit blauer Farbe. Die aus alkalischem Sulfitbad mit 10 Proz. Farbstoff erhaltenen Färbungen auf Baumwolle sind tief und rein schwarz und vollkommen echt gegen Säure, Alkali und Seife. *Oett.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung direkt färbender, schwefelhaltiger Farbstoffe aus m-Amidooxyverbindungen der Benzolreihe bzw. aus den entsprechenden Nitroverbindungen. [D. R.-P. Nr. 107236][1]). — Erhitzt man m-Amidophenol und die m-Amidokresole, $C_6H_3CH_3:OH:NH_2 = 1:2:4$ oder $1:4:2$, oder die entsprechenden Nitroverbb. nach der Reduktion mit Schwefelalkalien durch etwa 8 Stdn. mit S auf ungefähr 260°, so erhält man eine schwarze, in W., Alkalicarbonaten und verd. Säuren unl., in NH_3 sehr wl. Masse, welche in NaOH dunkelgrün, in Schwefelalkalien gelbgrün, in konz. H_2SO_4 blauschwarz l. ist. Die Farbstoffe färben Baumwolle im ätzalkalischen Bade dunkelbraun oder dunkelgraubraun. Unter Zuhilfenahme eines schwefelalkalischen, mit NaCl versetzten Bades werden noch bessere Resultate erzielt. *Oett.*

Société française de couleurs d'aniline de Pantin in Pantin bei Paris. Verfahren zur Darstellung von direkt färbenden Baumwollfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 114268][2]). — Die unter dem Namen Phtaleïne bekannten Verbb. werden mit S und S-Alkalien auf 280 bis 300° unter Umrühren erhitzt. So erhält man aus Phenolphtaleïn eine in der Kälte schwarze Masse, die direkt zum Färben verwendbar ist; man erhält auf ungebeizter Baumwolle schwarzbraune Nuancen, welche durch Nachbehandeln mit $K_2Cr_2O_7$ nicht wesentlich verändert werden, durch Nachbehandeln mit $CuCl_2$ jedoch noch kräftiger werden und in Schwarz umschlagen. Der Farbstoff ist in W., Alkalien und S-Alkalien mit grünlichblauer Farbe l. und wird durch Säuren aus seinen Lsgg. gefällt. *Fluoresceïn* und *Eosin* liefern Farbstoffe mit sehr ähnlichen Eigenschaften. *Oett.*

C. Dreher in Freiburg i. B. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 115337][3]). — Durch Erhitzen von mit HNO_3 (nach verschiedenen Nitrierungsmethoden) behandeltem *Kolophonium* mit S und S-Alkalien auf 260° erhält man Baumwolle braunschwarz färbende, in W. unl., in Alkalicarbonaten sehr schwer l., in Ätzalkalien ziemlich gut l., in S-Alkalien sll., in konz. H_2SO_4 kaum l. Farbstoffe. Die Lsgg. sind immer braun bis schwarzbraun. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung substantiver Farbstoffe für Baumwolle. [D. R.-P.

[1]) Patentbl. 21, 136. — [2]) Daselbst, S. 1430. — [3]) Daselbst, S. 1566.

Nr. 114802][1]). — Durch Einw. von S auf ein Gemisch eines Paraderivats und Metaderivats (gleiche Moll.) der Benzolreihe, wobei jedoch eine der beiden Komponenten ein Amidophenol oder Diamin ist, erhält man sehr lichtbeständige, schwarze Farbstoffe von großer Intensität, welche direkt zum Färben von Baumwolle Verwendung finden können. Einige dieser Prodd. lösen sich in Säuren und färben dann Wolle und Seide. So erhält man aus *Hydrochinon*, *m-Amidophenol* und S durch Erhitzen auf 200° einen schwarzen Block mit kupferigem Glanz. Der Farbstoff ist in Alkalien und Schwefelalkalien l. und färbt Baumwolle direkt bläulichschwarz. Statt des Hydrochinons kann man *p-Amidophenol* oder *p-Phenylendiamin*, statt des m-Amidophenols *Resorcin* oder *m-Phenylendiamin* verwenden. *Oett.*

Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris. Fixieren von mittels Schwefelfarbstoffen erhaltenen Färbungen durch Kupfersalze. [D. R.-P. Nr. 112799][2]). — Die mit den substantiven Schwefelfarbstoffen Nr. 85330[3]) oder Nr. 90369[4]) auf Baumwolle erhaltenen Färbungen werden in warmen Bädern nachbehandelt, welche statt $CuSO_4$ ein anderes beliebiges Kupfersalz (Chlorid, Acetat) oder eine ammoniakalische Lsg. von CuO oder auch noch Alkalibichromat enthalten. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs für Baumwolle. [D. R.-P. Nr. 107061][5]). — Durch Kondensieren von *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* und *m-Toluylendiamin* erhält man ein in kaltem W. schwer, in heißem W. mäßig l. Prod., das sich in Alkalien mit braungelber, in konz. H_2SO_4 mit brauner, beim Erwärmen in ein schmutziges Rot umschlagender Farbe löst. Erhitzt man dieses Prod. mit S und S-Alkalien auf 180°, so erhält man einen in W. mit brauner Farbe l. Farbstoff. Ein Zusatz von Na_2S macht die Lsg. röter. Mineralsäuren erzeugen eine braune Fällung. Die Lsg. des Farbstoffs in konz. H_2SO_4 ist violettbraun gefärbt. Die auf ungebeizter Baumwolle erhaltene dunkelbraune Färbung geht beim Nachbehandeln mit einer Mischung von $CuSO_4$ und chromsaurem Kali in Bronze über. *Oett.*

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 107521][6]) erhält man durch Verwendung von *o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure* statt p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure ein in verd. Alkalien mit orangegelber Farbe l. Prod. Die freie Nitrosulfosäure kristallisiert in feinen, braungelben, in kaltem W. schwer l., in heißem etwas leichter mit gelber Farbe l. Nädelchen. Die mit dem Endprod. erhaltenen Färbungen gleichen den mit dem Farbstoff des vorgenannten Patentes erzielten. *Oett.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden, schwefelhaltigen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 107729][7]). — Durch Erhitzen von *Resorcin* mit NH_3 und S auf 260° nach dem Verfahren des Patentes Nr. 84632[8]) erhält man einen

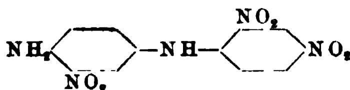
[1]) Patentbl. 21, 1392. — [2]) Daselbst, S. 1278. — [3]) Daselbst 17, 186; vgl. JB. f. 1896, S. 1188. — [4]) Patentbl. 18, 106; vgl. JB. f. 1897, S. 2583. — [5]) Patentbl. 21, 135. — [6]) Daselbst, S. 194. — [7]) Daselbst, S. 227. — [8]) Daselbst 17, 75; vgl. JB. f. 1896, S. 1188.

Baumwolle braun, beim Nachchromieren graugrünlich färbenden *S-Farbstoff*. *Oett.*

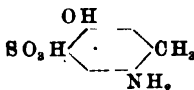
Farbwerk Griesheim a. Main Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin. [D. R.-P. Nr. 109586][1]). — Durch Erhitzen gleicher Mengen *p-Oxy-p_1-o_1-dinitrodiphenylamin* und Chlorschwefel auf etwa 120° erhält man ein braunes, in W. und verd. Säure unl., in A. und Ä. schwer l., in NaOH rein braun, in konz. H_2SO_4 langsam gelbgrau l. Zwischenprod., welches beim Schmelzen mit S-Alkalien einen in W. mit rotbrauner Farbe ll., ungebeizte Baumwolle licht- und waschecht rötlichbraun anfärbenden Baumwollfarbstoff liefert. In konz. H_2SO_4 löst er sich mit violettbrauner Farbe auf. *Oett.*

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 111950][2]) erhält man dasselbe Prod., wenn man statt des Erhitzens mit Schwefelalkalien das erwähnte Zwischenprod. mit Ätzalkalien zur Trockne verdampft. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines rotbraunen, Baumwolle direkt färbenden Schwefelfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 110360][3]). — Durch Einw. von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf Nitro-p-phenylendiamin in wäss. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat erhält man ein *Trinitro-p-amidodiphenylamin* (s. nebenstehende Formel). Durch Erhitzen dieser Verb. mit Schwefelnatrium in wäss. Lsg. im Ölbade auf 150 bis 180° erhält man einen neuen, in W., Alkalien und S-Alkalien mit violetter, indaminähnlicher Farbe ll. Farbstoff. Derselbe stellt ein schwarzes Pulver dar. Aus der wäss. Lsg. fällen verd. Säuren die Farbsäure als violettes, in S-Alkalien mit der ursprünglichen Farbe l. Pulver. Ungebeizte Baumwolle wird in rotbraunen Tönen angefärbt. *Oett.*



Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 110881][4]). — Man erhält einen braunen, Baumwolle direkt tiefbraun färbenden Farbstoff durch Verschmelzen der *Amidokresolsulfosäure* (s. nebenstehende Formel) mit S und Schwefelalkalien bei 180 bis 200°. Der Farbstoff ist in W. mit gelbbrauner Farbe l., durch Mineralsäuren entsteht eine braune Fällung. Konz. H_2SO_4 löst den Farbstoff mit brauner Farbe. *Oett.*



Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von braunen, schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivaten der Oxydialphylamine. [D. R.-P. Nr. 111789][5]). — In beiden Alphylresten NO_2 enthaltende Derivate der *Oxydialphylamine* geben beim Verschmelzen mit S und S-Alkalien Baumwolle dunkelbraun bis gelbbraun färbende Farbstoffe. Man erhält solche Polynitroderivate durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit Nitroamidophenolen oder durch

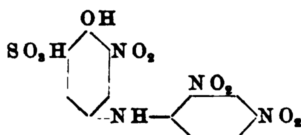
---

[1]) Patentbl. 21, 531. — [2]) Daselbst, S. 935. — [3]) Daselbst, S. 726. — [4]) Daselbst, S. 797. — [5]) Daselbst, S. 905.

Nitrieren der Kondensationsprodd. von Dinitrochlorbenzol mit Amidophenolen oder deren Homologen. Durch Kondensation der Pikraminsäure mit Dinitrochlorbenzol bei Ggw. von Natriumacetat erhält man das Na-Salz des Tetranitrooxydiphenylamins in Form dunkelbrauner Nadeln. Durch Mineralsäuren erhält man daraus das freie Phenol, welches aus Eisessig umkristallisiert wird. Es bildet gelbe, glänzende Kristalle, Smp. 211°. Der daraus durch Verschmelzen mit S und Na_2S erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle bei Ggw. von Na_2S und NaCl gelbbraun. Durch Nitrierung des durch Kondensation von 1,3,4-Dinitrochlorbenzol mit p-Amidophenol erhaltenen *Dinitrooxydiphenylamins* und nachträgliches Verschmelzen des erhaltenen Polynitrokörpers mit S und Na_2S erhält man einen Baumwolle dunkelbraun färbenden Farbstoff. *Oett.*

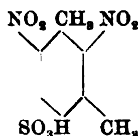
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 112484][1]). — Das durch Einw. von *1,3-Dinitro-4-chlorbenzol* auf *p-Amidophenol* oder *Amidokresol* ($CH_3 : OH : NH_2 = 1:2:5$) erhältliche *Dinitrooxy-diphenylamin* bzw. *-phenyltolylamin* gibt beim Kochen mit wäss. Alkalien unter Entw. von NH_3 braune Körper, welche durch Erhitzen mit S und Schwefelalkalien auf 160° braune Farbstoffe geben. Die Schmelze wird direkt zum Färben benutzt. Die erhaltenen Farbstoffe sind ll. in W., werden durch Säuren ausgefällt und durch Ätzalkalien oder Na_2S wieder in Lsg. gebracht. Baumwolle wird namentlich im w. NaCl-haltigen Bade intensiv gelbbraun gefärbt. Durch Nachbehandeln mit Chromaten wird die Nuance gelber und die Echtheit noch erhöht. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113337][2]). — Die durch Nitrieren von p-Amidophenol-o-sulfosäure bei Temperaturen unter 0° erhaltene *o-Nitro-p-amidophenol-o-sulfosäure* gibt mit Dinitrochlorbenzol bei Ggw. von HCl bindenden Mitteln (Na_2CO_3, Natriumacetat usw.) ein nicht mehr diazotierbares Kondensationsprod., vermutlich nach nebenstehender Formel.



Dieses *Diphenylaminderivat* liefert, mit S und Schwefelalkali auf 140° erhitzt, einen Baumwolle in braunen, marronähnlichen Tönen anfärbenden Farbstoff. Durch Behandeln mit $CuSO_4$ in essigsaurem Bade geht die Färbung in Dunkelbraun über. Die Färbungen besitzen ausgezeichnete Echtheitseigenschaften. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113945][3]). — Durch Erhitzen der *Dinitroxylolsulfosäure* (s. nebenstehende Formel) (erhalten durch Sulfonierung und nachfolgende zweifache Nitrierung von m-Xylol) mit S und Schwefelalkali auf 200 bis 220° erhält man einen wertvollen, schön braunen, direkt färbenden Farbstoff. *Oett.*



Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Schweiz. Verfahren zur Darstellung violettbrauner, direkt färbender Schwefel-

[1]) Patentbl. 21, 1010. — [2]) Daselbst, S. 1146. — [3]) Daselbst, S. 1190.

›stoffe. [D. R.-P. Nr. 116339][1]). — Die durch Kochen der Dinitro- ›rbenzolsulfosäure 4.6.1.2 oder 2.6.1.4 und Amidophenolen bzw. ›n Derivaten in wäss. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat erhaltenen *ulphyldinitranilinsulfosäurederivate* werden mit S und Na_2S durch ı 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Die vollständig ausgetrocknete Schmelze n entweder direkt verwendet werden oder es wird die Farbstoffsäure :h Säuren aus der gelösten Farbstoffschmelze isoliert und durch Ein- pfen mit Na_2S wieder in wasserl. Form übergeführt. Ungebeizte mwolle wird aus Na_2S-haltigem NaCl-Bade in violettbraunen Nuancen ›färbt. Die 2,6-Dinitro-1,4-chlorbenzolsulfosäure ist aus der fran- ›chen Patentschrift Nr. 287180 bekannt, die *4,6-Dinitro-1,2-chlor- ›lsulfosäure* wird erhalten durch Sulfieren des p-Nitrochlorbenzols Nitrieren der erhaltenen Sulfierungsmasse mit Salpeterschwefelsäure h etwa 4 Stdn., bis eine ausgesalzene Probe sich in Lauge gelb löst, ›end die Mononitroverb. farblos bleibt. Die Säure kristallisiert aus .n farblosen, glänzenden Nadeln. Mit Alkali geht die Säure in ›rophenolsulfosäure, beim Kochen mit NH_3 in *Dinitranilinsulfosäure* . *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. ıhren zur Darstellung eines schwefelhaltigen, blauen Farbstoffs. ₹.-P. Nr. 109352][2]). — Von p-substituierten Diphenylaminsulfo- ›n liefert die *p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-sulfosäure* beim Er- n mit S und S-Alkalien den wertvollsten Farbstoff. Man erhält Säure durch Erhitzen von mol. Mengen der p-Nitrochlorbenzol-o- ›säure und des p-Amidophenols in Ggw. von Natriumacetat und ktion der entstandenen *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure* mit Eisen. Säure wird nun mit S und S-Alkalien auf 160 bis 200° erhitzt, ie Schmelze nach reichlicher H_2S-Entw. zu ruhigem Fluß kommt ınfängt dick zu werden. Die nach dem Erkalten erhaltene dunkle, e Masse ist in W. ll. und färbt Baumwolle schwach grünlich an, e Färbung jedoch beim Trocknen und Liegen an der Luft oder ı oxydierende Mittel in ein schönes Blau übergeht. Der Farbstoff ›o in der Schmelze als Leukoverb. vorhanden; um daraus den Farb- ›u erhalten, wird die Lsg. der Schmelze oxydiert und der Farbstoff dem Abfiltrieren des abgeschiedenen S durch NaCl gefällt. Er stellt :knet ein dunkelblaues, kupferglänzendes, in W. mit blauer Farbe d aus seinen Lsgg. durch Säuren fällbares Pulver dar. Wird die ›0 bis 200° erhaltene Schmelze etwa 3 Stdn. auf etwa 240° weiter t, so erhält man unter neuerlicher Entw. von H_2S eine schwarze, ›, in W. mit grünschwarzer Farbe l., Baumwolle direkt schwarz ıde Masse. Anstatt der erwähnten Amidoverb. kann auch die ent- ıende Nitroverb. verwendet werden. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Ver- ı zur Darstellung blauer, direkt färbender Farbstoffe. [D. R.-P. ›9456][3]). — Durch Kochen mit A. und darauffolgendes Trocknen ırch Verschmelzen von *Oxydinitrodiphenylamin* und gewissen Deri- desselben mit S und S-Alkalien erhaltenen S-Farbstoffe werden Baumwolle direkt blau färbende Farbstoffe erhalten. So erhält

[1]) Patentbl. 21, 1611. — [2]) Daselbst, S. 529. — [3]) Daselbst, S. 530.

man aus der aus *p-Oxy-o_1-p_1-dinitrodiphenylamin* erhaltenen Schmelze durch Behandeln mit A., Filtrieren und Trocknen einen ungebeizte Baumwolle schön indigoblau färbenden Farbstoff. Er ist in W. mit violetter Farbe, in konz. H_2SO_4 schön kornblumenblauer Farbe l., während das Ausgangsprod. in W. mit graugrüner, in konz. H_2SO_4 erst nach längerem Stehen teilweise mit schmutziggrüner Farbe l. ist. Auch aus den durch Verschmelzen von *Dinitrooxydiphenylaminsulfosäure*, $C_6H_3(NO_2)_2NH-C_6H_3(OH)SO_3H$, und *Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2-NH-C_6H_3(OH)SO_3H$, mit S und S-Alkalien erhältlichen Rk.-Prodd. werden durch Kochen mit A. in ähnlicher Weise von dem ursprünglichen Farbstoff verschiedene Prodd. erhalten. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus dem Farbstoff des Patentes Nr. 103861, Kl. 22. [D. R.-P. Nr. 110367][1]). — Durch Einw. von H_2O_2 auf „Immedialblau" des Patentes Nr. 103861[2]) wird ein lebhaftes Tiefblau erhalten, welches den Indigo in bezug auf Waschbarkeit noch übertrifft. Man färbt Immedialblau unter Zusatz von Na_2S und NaCl aus und entwickelt das Blau mit H_2O_2 und etwas NH_3. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen, blauen Baumwollfarbstoffs aus p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 112399][3]). — Durch Verschmelzen der *p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-carbonsäure* (durch Kondensation von Chlornitrobenzoësäure, Cl:COOH:OH = 1:2:4, mit p-Amidophenol und Reduktion) mit S und Schwefelalkalien auf 160 bis 200° erhält man einen blauen Farbstoff. Wird die Schmelze mit W. ausgelaugt, so erhält man zunächst die Leukoverb., welche mit dunkelgrüner Farbe l. ist und sich leicht durch den Luftsauerstoff zu dem blauen Farbstoff oxydieren läßt. Sie bildet, mit Säuren ausgefällt, einen rotbraunen, in Soda, NaOH und NH_3 ll. Niederschlag. Der durch Oxydation daraus erhaltene Farbstoff bildet ein dunkles, kupferglänzendes Pulver, das in W. ll. ist. Säuren fällen den Farbstoff aus der wäss. Lsg. in blauen Flocken. In konz. H_2SO_4 ist der Farbstoff mit blaugrüner Farbe l. Die wäss. Lsg. wird durch Reduktionsmittel entfärbt unter Rückbildung der Leukoverb. Wird die Schmelze bis 200° oder darüber erhitzt, bis sie fest und trocken geworden ist, so erhält man einen schwarzen Farbstoff. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von blauen Baumwollfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 113195][4]). — Die aus *Periamidonaphtolsulfosäuren* durch Verschmelzen mit S und Schwefelalkalien erhaltenen Rohschmelzen können durch wiederholtes Auslaugen mit kleinen Mengen w. W. in zwei Farbstoffe zerlegt werden, von welchen der eine Baumwolle in kaltem Bade rein blau anfärbt, während der andere braune bis braunschwarze Nuancen liefert.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe" [D. R.-P. Nr. 113332][5]), können auch die aus *Peridioxynaphtalinsulfosäuren* durch Erhitzen mit S und Schwefel-

---

[1]) Patentbl. 21, 711. — [2]) Daselbst 20, 557; vgl. JB. f. 1899, S. 2392. — [3]) Patentbl. 21, 992. — [4]) Daselbst, S. 1133. — [5]) Daselbst, S. 1146.

alkali gewonnenen Rohschmelzen in zwei Farbstoffe zerlegt werden, von welchen der eine Baumwolle auch in kaltem Bade blau anfärbt. Die Farbstoffe färben Baumwolle im ätzalkalischen Bade direkt blau, in kochenden mit reduzierenden Substanzen (Traubenzucker, S, Schwefelalkali usw.) versetzten oder in kalten mit Schwefelalkali versetzten Bädern zunächst gelbbraun, diese Färbung geht aber beim Hängenlassen an der Luft langsam, plötzlich beim Spülen in Blau über. Die so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von dem schwerer l. Bestandteil der Rohschmelzen dadurch, daß letzterer die Baumwolle bei Ggw. von Schwefelalkali oder ähnlichen Substanzen hauptsächlich braun bis braunschwarz anfärbt.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung eines blauen Baumwollenstoffs“ [D. R.-P. Nr. 113 333] [1]), kann man statt der Rohschmelzen aus Peridioxynaphtalinsulfosäuren die aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin durch Verschmelzen mit S und Schwefelalkali oder Alkalien, oder Alkalipolysulfiden erhaltene Rohschmelze so lange extrahieren, bis der darin leichter l. blaue Bestandteil vollständig in Lsg. gegangen ist. Aus den vereinigten Filtraten wird der Farbstoff ausgesalzen. Die mit dem Farbstoff erhaltenen Färbungen sind denen des voranstehenden Patentes gleich.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma und demselben Titel: [D. R.-P. Nr. 113 334] [2]), kann man auch aus dem $\alpha_1 \alpha_4$-*Amidonaphtol* durch Erhitzen mit S und Schwefelalkali oder Alkali oder analog wirkenden Substanzen und Extrahieren der Rohschmelze mit w. W., bis der leichter l. blaue Bestandteil vollständig in Lsg. gegangen ist, und durch Fällen des Farbstoffs aus den vereinigten Filtraten ein Prod. erhalten, welches im allgemeinen dieselben chemischen und färbenden Eigenschaften besitzt wie die aus den Periamidonaphtolsulfosäureschmelzen isolierten Farbstoffe.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen“ [D. R.-P. Nr. 113 335] [3]), geben *Amido-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren* und alle durch Reduktion in diese übergehenden Substanzen beim Erhitzen mit S und Schwefelalkalien, mit Alkalipolysulfiden, mit Gemengen von S und Alkali usw. Rohschmelzen, welche sich durch Extraktion mit heißem W. in zwei voneinander vollständig verschiedene Farbstoffe zerlegen lassen, von welchen der eine Baumwolle violett anfärbt, während der andere graue bis braune Nuancen liefert. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 114 269] [4]). — Durch Erhitzen der durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Amidosalicylsäure erhaltenen

p-Nitro-p-oxydiphenylaminsulfocarbonsäure, $OH\langle__\rangle NH\langle__\rangle NO_2$ (COOH, SO_3H)

mit verd. H_2SO_4 auf 150° erhält man die *p-Nitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure*, welche durch Reduktion in die entsprechende Amidosäure

[1]) Patentbl. 21, 1188. — [2]) Daselbst, S. 1189. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 1430.

übergeht. Zur Darst. des Farbstoffs wird die Amidosäure mit S und Na_2S auf 160 bis 200° erhitzt, bis die anfangs stark schäumende Schmelze ruhiger geworden ist und anfängt fest zu werden. Aus der wäss. Lsg. dieser Schmelze wird der Farbstoff durch verd. H_2SO_4 oder HCl in Form seiner Leukoverb. mit S gemischt als rötlichbrauner Niederschlag ausgefällt. Die durch Behandeln mit Soda in Lsg. gebrachte Leukoverb. wird durch Einblasen von Luft oxydiert. Hierbei fällt der Farbstoff vollständig aus; derselbe stellt nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Zerreiben ein in W. schwer l., in konz. H_2SO_4 mit dunkelblauer Farbe l., metallglänzendes Pulver vor. Durch reduzierende Mittel wird er wieder in die Leukoverb. zurückverwandelt. Er färbt Baumwolle kräftig blau. Statt der oben erwähnten Amidoverb. kann mit gleicher Wirkung auch die entsprechende Nitrocarbonsäure in Anwendung kommen. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung eines direkten blauen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 116 337][1]). — Das durch Erhitzen von salzsaurem p-Amidophenol und p-Phenylendiamin auf 160 bis 180° erhältliche *p-Amidooxydiphenylamin* wird mit S und Na_2S 3 Stdn. lang auf 160 bis 180° erhitzt. Die dunkle, braunrote Masse ist ein in W. blau l. Natriumsalz, das Baumwolle in schönen Indigonuancen färbt. Der durch Säure aus dem Na-Salz abgeschiedene Körper ist in W. unl., l. in H_2SO_4 mit grünblauer Farbe. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines olivgrünen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109 150][2]). — Durch Einw. von p-Amidosalicylsäure auf Chlornitrobenzolsulfosäure ($Cl:NO_2:SO_3H = 1:4:2$) erhält man die *Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure*, $C_6H_3.OH.NH_2.COOH + C_6H_3.Cl.NO_2.SO_3H = OH.COOH.C_6H_3.NH.C_6H_3.NO_2.SO_3H + HCl$. Diese Säure ist ein isabellfarbiges kristallinisches, in heißem W., Soda und ätzenden Alkalien l. Pulver. Mineralsäuren fällen die Säure aus der alkalischen Lsg. Beim Erhitzen über 260° zers. sich die Verb. unter Gasentw. Durch Erhitzen dieser Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäuren mit S und Schwefelnatrium unter Zusatz von W. auf 120 bis 180° erhält man ein schwarzes, in W., Alkalien und S-Alkalien mit grüner Farbe l. Pulver. Das Schmelzprod. kann direkt in der Färberei Verwendung finden; es färbt ungebeizte Baumwolle olivgrün. Die durch Reduktion der Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure erhältliche *Amidooxydiphenylaminsulfocarbonsäure* liefert bei der Schwefelalkalischmelze denselben Farbstoff. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines grünschwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113 795][3]). — Wird die wäss. Lsg. des Natriumsalzes der o-Amidophenol-p-sulfosäure in Ggw. von HCl-bindenden Mitteln (Soda oder Natriumacetat) mit der äquimol. Menge Dinitrochlorbenzol erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten ein Teil der gebildeten *Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure* in gelbroten Kriställchen aus, während der Rest durch NaCl ausgesalzen werden kann. Erhitzt man nun dieses

[1]) Patentbl. 21, 1611. — [2]) Daselbst, S. 492. — [3]) Daselbst, S. 1189.

Prod. mit Na_2S und S bei Ggw. von etwas W. auf 160 bis 170°, so erhält man einen in W. mit grüner Farbe l., direkt zum Färben brauchbaren Farbstoff. Ungebeizte pflanzliche Faser wird in dunkel grünschwarzen Nuancen von ganz ausgezeichneter Säure-, Licht-, Seife- und Alkali-Echtheit angefärbt. Durch Nachbehandeln mit Chromaten, $CuSO_4$ usw. wird weder die Nuance geändert noch werden die Echtheitseigenschaften erhöht. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines grauen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 114266][1]). — Wird das nach dem Verfahren des Patentes Nr. 111683][2]) erhaltene *Naphtazarinzwischenprod.* mit S und Na_2S mehrere Stunden auf 150 bis 180° erhitzt, die Reaktionsmasse in W. gelöst, die Lsg. filtriert und zur Trockne verdampft, so erhält man einen graublauen Baumwollfarbstoff. Derselbe stellt ein dunkles, in W., S-Alkalien, Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten mit dunkelblauer Farbe ll. Pulver dar. Durch Säuren wird die Lsg. gefällt. Die auf ungebeizter Baumwolle erhaltene graublaue Färbung ist durch große Waschechtheit ausgezeichnet. Durch Nachbehandlung mit $CuSO_4$ erzielt man hervorragend echte blauschwarze Nuancen.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Wolle direkt färbenden blauvioletten Farbstoffs" [D. R.-P. Nr. 114267][3]), erhält man einen Farbstoff von wesentlich den gleichen Eigenschaften, wenn man das *Naphtazarinzwischenprod.* bei Ggw. von $ZnCl_2$ mit S und Na_2S mehrere Stunden auf 150 bis 180° erhitzt. Man kann direkt die $ZnCl_2$-Doppelverb. des Patentes Nr. 111683 verwenden. Der erhaltene Farbstoff ist ein in W., S-Alkalien, Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten l. dunkelblaues Pulver. Ungebeizte Baumwolle wird sehr waschecht blauviolett angefärbt. Durch Nachbehandeln mit $CuSO_4$ erhält man sehr kräftige schwarze Nuancen.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung eines Baumwollfarbstoffs" [D. R.-P. Nr. 116417][4]), wird statt des Naphtazarinzwischenprod. dessen Oxydationsprod.[5]) mit Schwefelalkalien und $ZnCl_2$-Lauge eingedampft und schließlich auf 160 bis 170° erhitzt. Das erhaltene schwarze Prod. ist in W. mit tiefblauer, bei starker Verdünnung violetter Farbe l., l. in Alkalien, Alkalicarbonaten und NH_3, unl. in Säuren. Der Farbstoff färbt Baumwolle blauviolett; die Färbung geht beim Nachbehandeln mit Metallsalzen in Schwarz über. *Oett.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 106039][6]). — Durch Erhitzen von 10 Tln. *Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure* mit etwa 40 Tln. W. und 5 bis 8 Tln. NHO_3 von 44° Bé auf 90 bis 95° erhält man eine *Polynitrodiphenylaminsulfosäure*. Dieselbe ist ein gelbes, wenig kristallinisches, in w. W. ll. Pulver. Aus konz. w. Lsgg. wird sie pulverig und flockig gefällt. Durch Alkali geht die gelbe Lsg. der freien Säure in Blutrot über. Das Natronsalz bildet ein in W. ll. orangerotes Pulver. Mit S und Schwefelalkalien auf 150 bis 180° erhitzt, liefert

[1]) Patentbl. **21**, 1429. — [2]) Daselbst, S. 904. — [3]) Daselbst, S. 1429. — [4]) Daselbst, S. 1612. — [5]) Patent Nr. 101372; Patentbl. **20**, 114. — [6]) Patentbl. **21**, 11.

diese Polynitrodiphenylaminsulfosäure einen wertvollen schwarzen, in W. mit dunkel schwarzgrüner Farbe l. Baumwollfarbstoff. Aus der schmutziggrün gefärbten Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. neben S ein dunkelbrauner Niederschlag abgeschieden. Verd. Säuren fällen aus der wäss. Lsg. einen braunen Niederschlag, den Soda oder Ätznatron mit brauner Farbe wieder lösen. Durch Kochen wird die ätzalkalische Lsg. blaugrün, die sodaalkalische Lsg. bleibt braun. Ungebeizte Baumwolle wird aus alkalischem Bade absolut walkecht schwarz gefärbt. Oxydationsmittel ändern die Nuance etwas. *Oett.*

Hölken u. Co. in Barmen. Neuerung in Verfahren zum Färben mit Vidalschwarz und verwandten schwefelhaltigen Farbstoffen. [D. R.-P. Nr. 107 222] [1]). — Das mit Vidalschwarz gefärbte Baumwollgarn wird mit Zinksalzen (z. B. Zinksulfat, chromsaurem Kali und H_2SO_4) nachbehandelt, wodurch ein Ausfärben der Baumwolle in hellen lebhaften Farben möglich gemacht wird. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 107 971] [2]). — Durch Kondensation von *2,4-Dinitrochlorbenzol* in alkoh. Lsg. mit *o-p-Diamidophenol* oder dem entsprechendem *o-Nitro-p-amidophenol* bei Ggw. von Natriumacetat erhält man ein *Oxyamidodinitro*- bzw. *Oxytrinitrodiphenylamin*. Diese Körper geben beim Schmelzen mit S bei 150 bis 160° schwarze Baumwollfarbstoffe. Die neuen Farbstoffe sind schwarze glänzende, in W. ll., ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbende Pulver. Dieselben sind in A. sehr schwer l., in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe l. Zusatz von W. scheidet die Farbsäure aus. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 107 996] [3]). — Durch Einw. von S. und Schwefelalkalien bei 130 bis 140° auf *p-Oxy-o-nitrodiphenylamin-p-sulfosäure* (erhalten durch Erhitzen von p-Amidophenol mit einer wäss. Lsg. von o-nitrochlorbenzol-p-sulfosaurem Natrium und Natriumacetat auf 130 bis 140°) bei Ggw. von etwas W. erhält man einen schwarzen Baumwollfarbstoff. Derselbe ist in Na_2S-haltigem W. mit grünblauer Farbe l. und wird durch Säuren braunschwarz gefällt. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff schöne tiefschwarze Nuancen, er färbt egal und setzt im Bade nicht ab. *Oett.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung eines substantiven schwarzen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108 496] [4]). — Durch Schmelzen des nach dem Verfahren des Patentes Nr. 104 105 [5]) durch 2- bis 3 stündiges Erhitzen von *Sulfanilsäure* und *Paramidophenol* auf 175 bis 225° erhaltenen blauen substantiven Farbstoffs mit S und NaOH bei 170° erhält man einen substantiven schwarzen Farbstoff. Derselbe färbt Baumwolle in alkalischem (besser noch schwefelalkalischem) Bade schwarz an. Durch Nachchromieren wird die Farbe noch etwas vertieft. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffs.

---

[1]) Patentbl. 21, 154. — [2]) Daselbst, S. 276. — [3]) Daselbst, S. 277. — [4]) Daselbst, S. 362. — [5]) Daselbst 20, 632; vgl. JB. f. 1899, S. 2380.

[D. R.-P. Nr. 109353] [1]). — Durch Umsetzung von Dinitrochlorbenzol mit p-Phenylendiaminsulfosäure bei Ggw. salzsäurebindender Mittel, wie Acetaten, in wäss. alkoh. Lsg. bei Wasserbadtemperatur erhält man die *Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure.* Das Na-Salz bildet aus W. glänzende karmoisinrote Blättchen. Die durch HCl erhaltene freie Säure stellt ein citronengelbes Pulver dar. Durch Erhitzen dieser Säure mit S und S-Alkali auf 140 bis 180° erhält man über das sich bildende Zwischenprodukt *„Triamidodiphenylaminsulfosäure"* hinaus einen tiefschwarzen, in W., Alkalien und S-Alkalien mit grüner bis blauer Farbe l., ungebeizte Baumwolle in blauschwarzen Tönen färbenden Farbstoff. Geht man beim Erhitzen mit S und S-Alkalien mit der Temperatur über 180°, so erhält man einen zwar kräftigen, aber mehr grauschwarz färbenden Farbstoff. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen substantiven Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109736] [2]). — Erhöht man im Verfahren des Patentes Nr. 104105 [3]) die Temperatur nach einstündigem Erhitzen bei 160 bis 170° durch 4 bis 5 Stdn. auf 250°, so erhält man einen blauschwarzen Farbstoff. Derselbe stellt ein graues, in W. und verd. alkalischen Carbonaten unl., in verd. Ätzalkalien blauschwarz, in S-Alkalien dunkelblaugrau l. Pulver dar. Er ist in Säuren unl., in A. mit rotvioletter Farbe l. Der Farbstoff färbt Baumwolle im sehr verd. NaOH-Bade und in mit NaCl versetztem Bade blauschwarz, noch lebhafter blauschwarz im Schwefelnatrium- und Kochsalzbade. Durch $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wird die Nuance nicht merklich geändert. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 111385] [4]). — Durch Einw. von S und NH_3 auf aromatische Verbb. erhält man eine Anzahl Thiodiphenylamine oder Thiazine, so aus Paradioxythiazin das *p-Dioxytetraphentrithiodiphenylamin (p-Dioxytetraphentrithiazin).* Die Schmelze kann direkt zum Färben verwendet werden. Das Prod. ist in Alkalien und S-Alkalien bläulich, in konz. H_2SO_4 dunkelblau l. und färbt Baumwolle in schwefelalkalischem, salzhaltigem Bade schwarz. Aus einem Gemisch von p-Amidophenol und Hydrochinon erhält man das bekannte *p-Oxyamidothiodiphenylamin*, aus diesem durch weitere Einw. von S und NH_3 oder Phospham das *p-Diamidotetraphentrithiazin*, welches in S-Alkalien nur sehr wenig l. ist. Aus einem Gemisch von p-Oxyamidothiodiphenylamin und p-Dioxythiodiphenylamin oder aus einem Gemisch von p-Oxyamidodiphenylamin und p-Dioxydiphenylamin läßt sich das bekannte *p-Oxyamidotetraphentrithiazin* darstellen. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108872] [5]). — Die Dinitrochlorbenzoësäure des Patentes Nr. 106510 [6]) kann bei Ggw. alkalisch wirkender Salze mit p-Amidophenol zu einer *Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure* kondensiert werden. Durch Schmelzen der-

---

[1]) Patentbl. 21, 531. — [2]) Daselbst, S. 580. — [3]) Daselbst 20, 632; vgl. JB. f. 1899, S. 2380. — [4]) Patentbl. 21, 831. — [5]) Daselbst, S. 903. — [6]) Daselbst, S. 75; vgl. diesen JB., S. 1145.

selben mit S und Na_2S erhält man einen äußerst wertvollen, Baumwolle substantiv tiefschwarz färbenden Farbstoff. Die Schmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert und kann direkt zum Färben verwendet werden. Sie stellt ein schwach bronzeglänzendes, in W. mit grünschwarzer Farbe ll., in A. spärlich mit schmutzig grünblauer Farbe l. Pulver dar. Konz. NaOH färbt die wäss. Lsg. blauschwarz, HCl fällt den Farbstoff in schwarzen Flocken. Konz. H_2SO_4 löst den Farbstoff mit grünblauer Farbe. Die Färbungen sind sehr echt und gewinnen beim Nachbehandeln mit Metallsalzen bedeutend an Tiefe des Tones und Echtheit. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 112 298] [1]). — Durch Einw. von 1 Mol. symmetrischem *Dinitro-m-dichlorbenzol* auf 2 Mol. *p-Amidophenol* oder dessen Sulfo- oder Carboxylderivate in alkoh. oder wäss. Lsg. bei Ggw. von HCl-bindenden Mitteln (Na_2CO_3 oder Natriumacetat) entstehen Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin oder dessen Sulfo- bzw. Dicarbonsäuren. Diese Prodd. geben, mit S und S-Alkali auf 120 bis 160° erhitzt, wertvolle Farbstoffe. So gibt *Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin* (aus Dinitrodichlorbenzol und p-Amidophenolchlorhydrat) einen ungebeizte Baumwolle blauschwarz, die entsprechende Disulfosäure einen tiefschwarz, die Dicarbonsäure einen grünlich schwarz färbenden Farbstoff. Die erhaltenen Färbungen sind neben ihrer Schönheit selbst ohne Nachbehandlung vollständig wasch-, licht- und säureecht. Besonders in der Waschechtheit übertreffen sie alle anderen bisher bekannten Prodd. dieser Art. Durch Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln wird die Nuance nur unerheblich verändert.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel: D. R.-P. Nr. 114 270 [2]), kann man statt der symmetrischen auch die unsymmetrischen *Dinitrodioxydiphenyl-m-phenylendiamine* mit S und S-Alkalien erhitzen. Man erhält diese Körper durch Einw. von p-Amidophenol, p-Amidophenol-o-sulfosäure oder p-Amidosalicylsäure auf 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol. So erhält man aus dem Dinitrodichlorbenzol und p-Amidophenolchlorhydrat und p-Amidophenol-o-sulfosäure das Natriumsalz der Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiaminmonosulfosäure, welches durch Erhitzen mit S und S-Alkalien auf 140 bis 160° eine direkt zum Färben verwendbare Schmelze gibt. Aus der wäss. Lsg. wird der Farbstoff durch NaCl als schwarzer Niederschlag gefällt; er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. Aus den übrigen Dinitrodioxydiphenylphenylendiaminen erhält man Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften. *Oett.*

Farbwerke Griesheim a. M. Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin. [D. R.-P. Nr. 112 299] [3]). — Das aus *p-Oxy-o_1-p_1-dinitrodiphenylamin* und Chlorschwefel nach dem Verfahren des Patentes Nr. 109 586 [4]) erhältliche Prod. wird in Na_2S gelöst und die Lsg. zur Trockne verdampft, wobei man schließlich auf 130° geht. Der erhaltene Farbstoff ist verschieden von dem nach

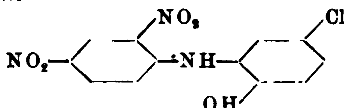
[1]) Patentbl. 21, 991. — [2]) Daselbst, S. 1430. — [3]) Daselbst, S. 992. — [4]) Daselbst, S. 531; vgl. diesen JB., S. 1561.

Patent Nr. 103861 [1]) dargestellten; er zeigt stärker basische Eigenschaften, ist in konz. H_2SO_4 in der Kälte mit blauer Farbe l. Seine Lsg. in W. ist blauer, ebenso auch die Färbung auf Baumwolle. *Oett.*

Farbwerk Mülheim vorm. Leonhardt u. Co. in Mülheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113418] [2]). — Das durch Kondensation von o-Amidophenol mit Dinitrochlorbenzol erhältliche *o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin* liefert beim Erhitzen mit S und Schwefelalkali einen sehr wertvollen, ungebeizte Baumwolle tief schwarz waschecht anfärbenden Farbstoff. Die Nuance wird durch Nachchromieren kaum verändert. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen schwarzen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113516] [3]). — Die durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Amido-o-kresol bei Ggw. von Natriumacetat erhaltene *p-Oxy-m-methyl-p_1-nitrodiphenylamin-o_1-sulfosäure* liefert beim Verschmelzen mit S und Na_2S bei niederer Temperatur einen grauvioletten, bei höherer Temperatur (240°) einen wertvollen schwarzen Farbstoff. Die fertige Schmelze bildet eine dunkle poröse Masse, deren wäss. Lsgg. direkt ungebeizte Baumwolle tief schwarz anfärben. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113515] [4]). — Durch Verschmelzen des aus o-Amido-p-chlorphenol und Dinitrochlorbenzol entstehenden *Dinitrochloroxydiphenylamins*



mit S und Schwefelalkalien erhält man einen Baumwolle direkt in kräftigen grünschwarzen Tönen anfärbenden *Schwefelfarbstoff*. Derselbe ist in Na_2S-haltigem W. mit blaugrüner Farbe l., welche durch Zusatz von NaOH braunviolett wird. Mineralsäuren oder Essigsäure erzeugen in der wäss. Lsg. eine braunschwarze Fällung, NaCl fällt den Farbstoff als grünschwarzen Niederschlag. Der Farbstoff ist unl. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit mißfarben braungrüner Farbe, in rauchender H_2SO_4 mit schwarzgrüner Farbe, welche Lsgg. durch Erhitzen in Violettschwarz übergehen und durch Zusatz von W. violettschwarz gefällt werden. Die wäss. Lsg. des Farbstoffs wird durch Zn und NaOH entfärbt; die hellblaue Lsg. färbt sich aber in Berührung mit Luft sofort wieder tief schwarz. *Oett.*

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 113893] [5]). — Die durch Einw. von Chlorschwefel auf einfache aromatische Substanzen (Anilin, Phenol, Kresol) erhaltenen Verbb. werden mit zusammengesetzteren aromatischen Polyamido- oder Oxyamidokörpern (p-Phenylendiamin, p-Amidophenol, p-Oxy-o_1-p_1-diamidodiphenylamin) in Rk. gebracht.

[1]) Patentbl. 20, 557; vgl. JB. f. 1899, S. 2392. — [2]) Patentbl. 21, 1146. — [3]) Daselbst, S. 1189. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 1190.

Die erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in kochendem, mit etwas NaCl versetztem Bade. Durch Oxydationsmittel, Bichromat und Säure usw. oder auch durch Luft oxydiert, bekommen die erhaltenen Nuancen eine bedeutend größere Intensität. Die Farbstoffe werden durch die Salze von Schwermetallen unl. gemacht; mit Metalloxyden geben sie unl. Verbindungen. Die unter diesen Bedingungen auf Baumwolle fixierten Nuancen sind selbst gegen konz. Laugen außerordentlich widerstandsfähig. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 114265][1]). — Die durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure mit p-Amidophenol bei 140 bis 150° entstehende *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure* gibt, mit S und S-Alkalien auf 130 bis 140° erhitzt, und nachträgliches geringes Steigern der Temperatur, bis Trockenwerden der Schmelze erfolgt, einen direkt schwarzen Farbstoff. Die gepulverte alkalische Schmelze kann direkt zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff bildet eine dunkle amorphe Masse, l. in W. mit grünschwarzer Farbe, welche durch NaOH in Blauschwarz umschlägt. Essigsäure oder Mineralsäuren fällen dunkle Flocken. Der Farbstoff ist unl. in A. und konz. H_2SO_4, l. in rauchender H_2SO_4 von 25 Proz. SO_3 mit grünschwarzer Farbe und wird durch Zusatz von Eiswasser in dunkeln Flocken gefällt. Die durch Reduktionsmittel (z. B. Zn und NH_3) entfärbte Farbstofflsg. färbt sich an der Luft rasch wieder grünschwarz. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle sehr egal schön tiefschwarz. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung violettschwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 114529][2]). — Gewisse leicht zugängliche, einen Sulfo- bzw. Sulfonrest in p-Stellung zum OH-enthaltende *Sulfoderivate* des *o-o-Dinitrophenols* geben beim Verschmelzen mit S und S-Alkalien Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in tief violettschwarzen Tönen von ganz hervorragender Echtheit auch ohne Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln anfärben. Die Farbstoffe sind auch vorzüglich geeignet zum Nuancieren bisher dargestellter stark grün- oder blaustichiger Farbstoffe dieser Klasse. Als vorzüglich geeignet haben sich erwiesen die *o-o-Dinitrophenolsulfosäure* (aus Phenol-p-sulfosäure mit starker HNO_3) und das Tetranitrooxysulfobenzid. Die Nitroprodd. können auch durch die durch Reduktionsmittel aus denselben erhältlichen Amido- oder Nitroamidokörper ersetzt werden. So liefert *Tetranitrooxysulfobenzid*, in S und Na_2S bei 100 bis 130° eingetragen und auf 140° weiter erhitzt, eine Schmelze, welche gepulvert sich in W. violettschwarz löst und direkt Baumwolle in schönen violettschwarzen Tönen anfärbt. Durch Nachbehandlung mit $K_2Cr_2O_7$ erhält man schöne braune, außerordentlich waschechte Töne; durch H_2O_2 oder Na_2O_2 wird die ursprüngliche Nuance nicht wesentlich geändert. Aus einer wäss. Lsg. wird der Farbstoff mit NaCl und NH_4Cl ausgefällt. Erhitzt man die wäss. Lsg. des Farbstoffs mit überschüssigem S-Alkali, so erhält man schnell die Leukoverb., welche schon durch den O der Luft wieder in den Farbstoff übergeht.

[1]) Patentbl. 21, 1429. — [2]) Daselbst, S. 1430.

Der aus o-o-Dinitrophenol-p-sulfosäure in gleicher Weise erhaltene Farbstoff ist dem beschriebenen außerordentlich ähnlich. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108496] [1]). — Der aus gleichen Moll. *Sulfanilsäure* und *p-Amidophenol* bei etwa 250° entstehende blauschwarze Farbstoff wird mit S und NaOH auf 170° erhitzt. Der auf diese Weise entstehende blauschwarze Farbstoff stellt eine schwarze brüchige, in W., Alkalicarbonaten, Ätzalkalien und S-Alkalien l., in Säuren unl. Masse dar. Die alkalischen Lsgg. nehmen aus der Luft leicht O auf, wobei leicht eine Ausfällung stattfindet. Pflanzenfasern werden im NaCl- und S-alkalischen Bade schwarz gefärbt, wobei man die Ausfärbung noch intensiver machen kann dadurch, daß man die Faser mit $K_2Cr_2O_7$ und Säure behandelt. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 116172] [2]). — Die durch Einw. von NH_3 auf die Kondensationsprodd. aus einem Mol. 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol und einem Mol. o-Amidophenol oder p-Amidophenol bzw. dessen Sulfo- oder Carbonsäure erhältlichen *Dinitroamidooxydiphenylamine* (NO_2 und NH_2 im selben Kerne) werden mit S und S-Alkalien auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der filtrierten Lsg. durch Zusatz von W. das Rk.-Prod. gefällt, abgesaugt, gepreßt und getrocknet. Zum Färben kann die gepulverte Schmelze direkt verwendet werden. *Dinitroamido-p-oxydiphenylamin* ist in W. unl., ll. in A., kristallisiert daraus in roten Nadeln, Smp. 214°. *Dinitroamido-o-oxydiphenylamin* kristallisiert aus A. in braunroten Nadeln, Smp. 212°. Das Natronsalz der *Dinitroamido-p-oxydiphenylaminsulfosäure* ist eine gelbe kristallinische, in W. ll. Masse. Die *Dinitroamido-p-oxydiphenylamincarbonsäure* ist ein in W. und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unl. gelber Körper. Die Alkalisalze scheiden sich aus W. in roten Gallerten ab. *Oett.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 116338] [3]). — Durch Schmelzen gleicher Moll. *p-Amidophenolsulfosäure* und *Dinitrophenol* ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) mit S und Na_2S erhält man einen *neuen Farbstoff*, welcher ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbt, ohne die blaugrüne oder rote Übersicht des Vidal- oder Immedialschwarz. Die Färbung ist ohne Nachbehandlung direkt vollkommen waschecht und durchaus egal. *Oett.*

Deutsche Vidalfarbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung schwarzer direkt färbender Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 116354] [4]). — Mindestens drei Substituenten enthaltende Amidooxy- oder Amidoderivate des Bzl. werden mit einer wäss. Lsg. von Thiosulfaten bei ungefähr 100° behandelt und die so erhaltenen Prodd. bis auf 200° mit oder ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels (Anilin, Kresol oder Phenol) erhitzt. Man erhält so Farbstoffe aus *Diamidophenol* (1,2,4), *Diamidoresorcin* (1,3,4,6) und den *Diamidokresolen* (1,2,3,5 und 1,3,4,6). Die *neuen Farbstoffe* sind l. mit

[1]) Patentbl. **21**, 361. — [2]) Daselbst, S. 1610. — [3]) Daselbst, S. 1611. — [4]) Daselbst.

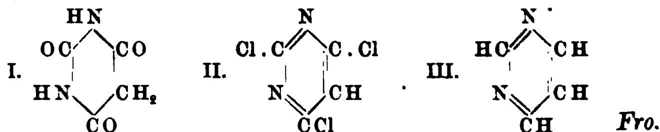
schwarzer Farbe in Ätzalkalien, wl. in kohlensauren Alkalien, unl. in verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefschwarzer Farbe und in Anilinöl mit schwarzer Farbe. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 116418][1]). — *Diphenylthioharnstoff* und *Dinitrochlorbenzol* werden in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Acetat am Rückflußkühler gekocht und das Kondensationsprod. mit S und Na_2S auf 120 bis 150° erhitzt. Die gepulverte Schmelze kann direkt zum Färben verwendet werden. Sie erzeugt auf Baumwolle ein echtes, intensives Schwarz. Der Farbstoff ist in A. wenig, in W. ll. mit schwarzgrüner Farbe, die auf Zusatz von NaOH in Blauschwarz umschlägt. Konz. H_2SO_4 löst mit schmutziggrüner Farbe; beim Verd. mit W. scheidet sich ein grünschwarzer Niederschlag ab. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin. [D. R.-P. Nr. 114264][2]). — Durch Einw. von H_2S (oder S-Metallen oder S-Metalloiden) auf *$\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin* in konz. H_2SO_4 bei 130° und ungefähr 6 bis 8 Stdn. erhält man einen *von Naphtazarin verschiedenen schwarzen Farbstoff.* Derselbe ist, durch Behandlung mit $NaHSO_3$ l. gemacht und mit einer Metallbeize (Chromacetat) versetzt, vorzüglich zum Drucken auf Baumwolle geeignet. Die erhaltenen Lacke sind grau bis tiefschwarz und schöner, echter und billiger als die des Naphtazarins, so daß sie in seither unerreichter Weise zum Ersatz von Blauholzfärbungen verwendbar sind. Ungebeizte Wolle wird violettschwarz, durch Nachchromieren tiefschwarz außerordentlich echt gefärbt. Die erhaltenen Schwarznuancen sind blauer als die des Naphtazarins. *Oett.*

Diazine.

S. Gabriel. Pyrimidin aus Barbitursäure[3]). — Da die Darst. des *Pyrimidins* aus Methyluracil recht umständlich ist, geht Vf. von der Barbitursäure (I) aus, verwandelt dieselbe durch Erhitzen mit $POCl_3$ auf 130 bis 140° im Schüttelofen in *2, 4, 6-Trichlorpyrimidin* (II), $C_4HCl_3N_2$, Smp. 21°, Sdp. 213°, und red. die Chlorverb. durch Zinkstaub in sd. W. zu *Pyrimidin* (III), welches als *Pikrat* und *$HgCl_2$-Verb.* identifiziert wird. Ausbeute an Chlorverb. 66 Proz., an Pyrimidin 25 Proz. der Theorie.

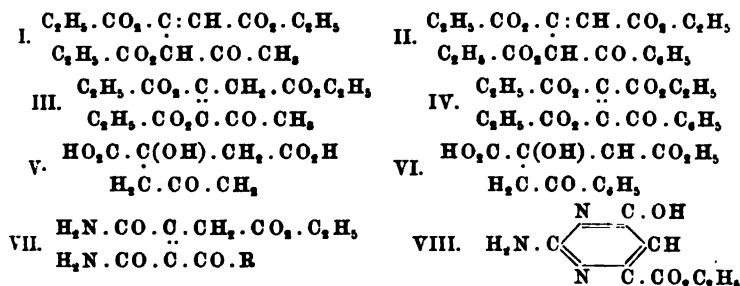


Fro.

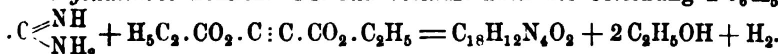
Siegfried Ruhemann und H. E. Stapleton. Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und mit β-Ketonsäureestern[4]). — Die Prodd., welche aus Acetylendicarbonsäureester einerseits und Acetessigester oder Benzoylessigester andererseits entstehen, sind identisch

[1]) Patentbl. **21**, 1612. — [2]) Daselbst, S. 1428. — [3]) Ber. **33**, 3666—3668. — [4]) Chem. Soc. J. **77**, 804—810.

mit denjenigen, welche man aus den Ketonestern und Chlorfumarsäureestern oder Chlormaleïnsäureestern erhält. Statt der Formeln I und II schreiben Vff. diesen Prodd. jetzt die Formeln III des *Acetaconitsäureesters* und IV des *Benzoylaconitsäureesters* zu. Nach dieser Auffassung sind die Prodd. der Verseifung dieser Verbb. als *Acetonyläpfelsäure* (V) und *Acetophenyläpfelsäure* (VI) aufzufassen. Ebenso sind die mit NH_3 aus III und IV entstehenden Stoffe nicht cyklische Verbb., sondern Diamide der Formel VII. Vff. finden die Molekularrefraktion des Acetaconitsäureesters im Einklang mit Formel III und erhalten, ausgehend sowohl vom Acetylendicarbonsäureester als auch vom Chlorfumarsäureester, dieselbe Verb. III, welche denselben *Bromacetaconitsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_7Br$, Sdp.$_{18}$ 214°, D.$^7_7$ 1,4028, liefert.

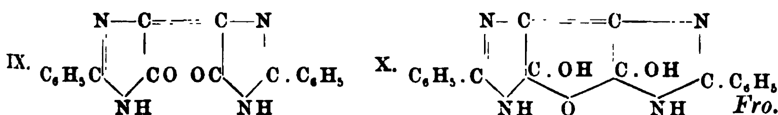


Guanidin vereinigt sich sowohl mit Acetylendicarbonsäureester als auch mit Chlorfumarsäureester zu derselben Verb., welche sowohl basische wie saure Eigenschaften hat und deshalb als *Hydroxyaminopyrimidincarbonsäureäthylester* (VIII), $C_7H_9O_3N_3$, bei 220° sich zers., angesprochen wird. Diese Verb. löst sich in Alkali, aber auch in konz. HCl und liefert das *Platinichlorid*, $(C_7H_9O_3N_3)_2H_2PtCl_4$. Mit konz. KOH wird der Ester VIII zur *Hydroxyaminopyrimidincarbonsäure*, $C_5H_5O_3N_3$, verseift, welche bei 320° schwarz zu werden beginnt und sowohl saure wie basische Eigenschaften besitzt. — Benzamidin wirkt auf Acetylendicarbonsäureester und Chlorfumarsäureester unter Bildung der gleichen Verb., welche Vff. *Glyoxalinrot* nennen. Die Rk. verläuft nach der Gleichung 2 C_6H_5



$$.C\langle^{NH}_{NH_2} + H_5C_2.CO_2.C:C.CO_2.C_2H_5 = C_{18}H_{12}N_4O_2 + 2\,C_2H_5OH + H_2.$$

Glyoxalinrot löst sich in Alkali mit roter Farbe und kristallisiert aus A. in rubinroten Kristallen. Durch Kochen mit Eisessig wird Glyoxalinrot in eine *Verb.* $C_{18}H_{14}O_3N_4$, also eine um H_2O reichere Substanz, welche sich bei 262° zers., übergeführt. Vff. nehmen für Glyoxalinrot die Formel IX und für sein Hydrat die Formel X an.

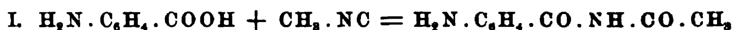


Fro.

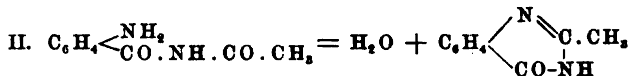
August Henry Gotthelf. Eine neue Synthese in der Chinazolingruppe[1]). — J. A. Mathews hat gefunden, daß beim Erhitzen von

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 129—132.

Anthranilsäure und *Acetonitril* im Rohr auf 220 bis 230° im Rohr eine kristallisierte Verb., Smp. 232°, entsteht, deren HCl-Verb. bei 280° sublimiert, ohne zu schm. Diese Substanz ist identisch mit dem *2-Methyl-4-ketodihydrochinazolin* von Weddige und dürfte nach folgender Gleichung entstanden sein:

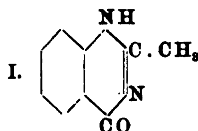


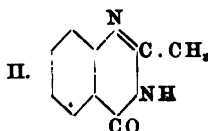
$$\text{I. } H_2N.C_6H_4.COOH + CH_3.NC = H_2N.C_6H_4.CO.NH.CO.CH_3$$

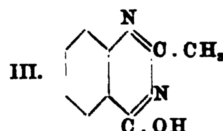


Analog werden dargestellt *2-Äthyl-4-ketodihydrochinazolin* von Rischler und Lang, *2-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, nicht identisch mit der Verb. von Körner, *2-Benzyl-4-ketodihydrochinazolin* und *2-p-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin.* *Fro.*

Marston Taylor Bogert und August Henry Gotthelf. Die direkte Synthese von Ketodihydrochinazolinen aus Orthoaminosäuren[1]). — Weddige hat gezeigt, daß seinem *2-Methylketodihydrochinazolin* nicht die Formel I, sondern Formel II oder III zukommt.







Vff. bekommen auf allen Wegen, die sie einschlagen, stets dasselbe Prod. wie Weddige, und zwar 1. in Abwesenheit von Essigsäureanhydrid; hierbei kondensieren sich wahrscheinlich Carboxyl und Cyangruppe zu einem sekundären Amid, und das Prod. verliert nachher W., und 2. in Ggw. von Essigsäureanhydrid; hierbei bildet sich zuerst Acetylanthranilsäure, dann findet Kombination zwischen Carboxyl- und Cyangruppe statt und zuletzt Wiederabspaltung von Essigsäure. Endlich aber entsteht dasselbe Prod. 3. beim Erhitzen von o-Aminonitril oder dessen Acylderivat mit Säure. Dargestellt werden von *2-Methylketodihydrochinazolin* das *Chlorhydrat*, *Chloroplatinat*, $(C_9H_8N_2O.HCl)_2PtCl_4$, *Nitrat*, Zersetzungspunkt 185° (Niementowski gibt 195° an), *Chromat*, $C_9H_8N_2O.CrO_3$, und das bereits von Weddige beschriebene *2,3-Dimethylderivat*, Smp. 109 bis 110°. Durch Kochen von Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten Vff. *Acetylanthranilsäure*, Smp. 183 bis 184°, und versuchen vergeblich eine Diacetylverb. herzustellen. *Fro.*

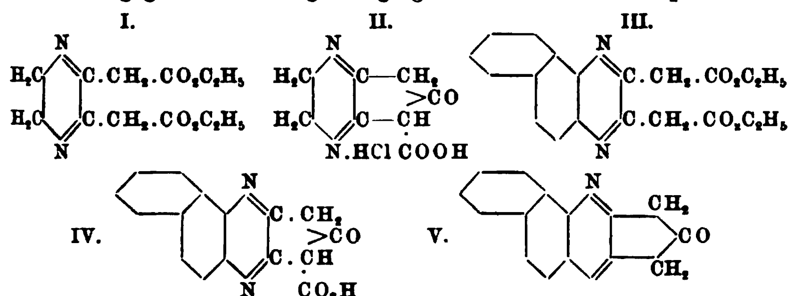
Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Phenyldihydrochinazolin (Orexin). [D. R.-P. Nr. 113163][2]). — Man erhält *Phenyldihydrochinazolin* durch Einw. von Formanilid auf o-Amidobenzylalkohol bei 100 bis 130° unter Verwendung der üblichen W. entziehenden Mittel. Anstatt des fertig gebildeten Formanilids kann man auch Ameisensäure und Anilin oder ameisensaure Salze und salzsaures Anilin verwenden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Oxycarbonsäure des Phenyldihydrochinazolins. [D. R.-P. Nr. 112631][3]). — Verwendet man im Verfahren des Patents Nr. 51712[4]) statt der

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 522—533. — [2]) Patentbl. **21**, 1280. — [3]) Daselbst, S. 1105. — [4]) Daselbst **11**, 506 (1890).

Amine p-Amidosalicylsäure, so erhält man eine *Oxycarbonsäure des Phenyldihydrochinazolins.* Dieselbe besitzt stomachische Wirkungen und soll zur Darst. neuer Verbb. verwertet werden. Mit Essigsäure, HCl, H_2SO_4 entstehen gut kristallisierende Salze, welche jedoch durch W. zers. werden. *Oett.*

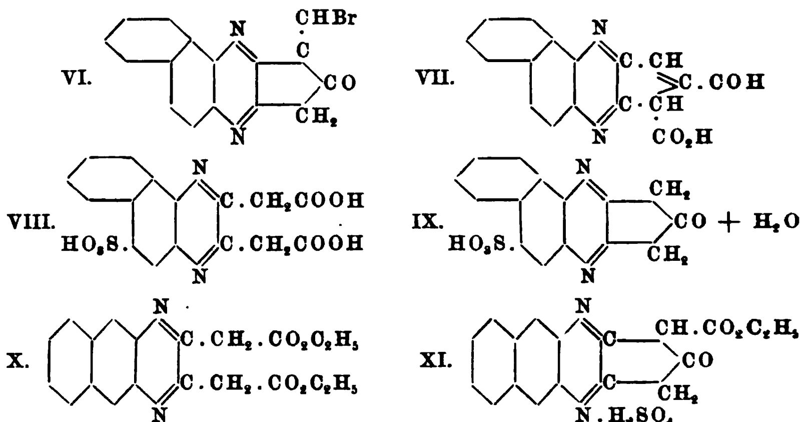
R. Thomas-Mamert und St. Weil. Kondensation von Ketipinsäureester mit Orthodiaminen. I. Kondensation mit Äthylendiamin und Naphtylenorthodiaminen [1]). — Äthylendiamin und Ketipinsäureester vereinigen sich in alkoh. Lsg. bei gelindem Erwärmen zu *Dihydropyrazindiäthansäureäthylester* (I), $C_{12}H_{18}N_2O_4$, gelbe Nadeln aus A., Smp. 100°, welcher durch konz. HCl in das *Indanonderivat* (II), $C_8H_9N_2O_3Cl$, ein grünliches, kristallines Pulver, übergeführt wird. — Beim Erwärmen von Ketipinsäureester mit 1,2-Naphtylendiamin in alkoh. Lsg. im Wasserstoffstrome entsteht *1,2-Naphtochinoxalindiäthansäureäthylester* (III), $C_{20}H_{20}N_2O_4$, braune Kristallnadeln, welcher durch alkoh. KOH leicht zu dem entsprechenden *Kalisalz*, $C_{16}H_{10}O_4N_2K_2$, verseift werden kann. Verd. H_2SO_4 zerlegt dies Kalisalz allerdings, setzt daraus aber nicht die Säure $C_{16}H_{12}O_4N_2$, sondern *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazincarbonsäure* (IV), $C_{16}H_{10}O_3N_2$, in Freiheit, welche sich bei 190° zers., ohne zu schm. Neben dieser Säure entsteht allerdings auch etwas von der zweibasischen Säure, aber auch eine Verb. ohne Carboxyle, nämlich das *1,2-Naphtoketopentamethylenazin* (V), welches durch Brom in Gestalt des *α-Brom-1,2-naphto-β-ketomethylenazin* (VI), $C_{15}H_9ON_2Br$, Smp. 275°, niedergeschlagen wird. Kocht man das Rohprod., welches aus dem Kalisalz durch H_2SO_4 erhalten wird, mit verd. H_2SO_4, so bleibt die Monocarbonsäure (IV) ungelöst und es entwickelt sich reichlich CO_2, wobei das *Sulfat*, $C_{15}H_{12}O_5N_2S$, der Verb. V in Lsg. geht. Das Sulfat zers. sich über 262°, ohne zu schm. Vff. nehmen daher an, daß der *1,2-Naphto-β-ketomethylenazinmethylsäure* nicht eigentlich die Formel IV, sondern die tautomere Formel VII zukomme. Verb. VII wäre gegen sd. verd. H_2SO_4 beständig, Verb. IV dagegen unbeständig und ginge unter Verlust von CO_2 in V über.



Wird das Naphtochinoxalinderivat (III) mit Natriumäthylat behandelt, so spaltet es sich zu *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazinmethansäureäthylester*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, goldgelbe, seideglänzende Nadeln, welche sich bei 200° bräunen und gegen 250° zers., ohne zu schm. Dieser Äthylester kann durch KOH zur Säure VII verseift werden. — Analog erhält man aus Ketipinsäureester und 1,2-Naphtylendiamin-4-sulfonsäure in Eis-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 438—456.

essiglsg. die *4-Sulfosäure des 1,2-Naphtochinoxalindiäthansäureäthylesters*, $C_{20}H_{20}N_2O_7S$, welche bei 285° noch unverändert ist und durch KOH glatt zu *1,2-Naphtochinoxalindiäthansäure-4-sulfosäure* (VIII), $C_{16}H_{12}O_7SN_2$, verseift werden kann.



Diese Säure verändert sich bei 275° nicht, wird aber durch dreistündiges Kochen mit W. in *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazin-4-sulfonsäure* (IX) übergeführt. Nach denselben Methoden werden bereitet *2,3-Naphtochinoxalindiäthansäureäthylester* (X), Smp. 139° (hierbei entsteht kein Chinolinderivat), und zwar aus 2,3-Naphtylendiamin und Ketipinsäureester. Ebenso erhält man aus *2,3-Naphtylendiamin* und Benzil *o-Diphenyl-2,3-naphtochinoxalin*, $C_{24}H_{16}N_2$, Smp. 189,5 bis 190°. Natriumäthylat wirkt auf die Verb. X in bekannter Weise. Aus den Prodd. der Rk. wird durch H_2SO_4 das *Sulfat des 2,3-Naphto-β-ketopentamethylenazincarbonsäureäthylesters* (XI), $C_{18}H_{16}N_2O_7S$, gelbes Pulver, das sich gegen 200° zers., ohne zu schm., gefällt. *Fro.*

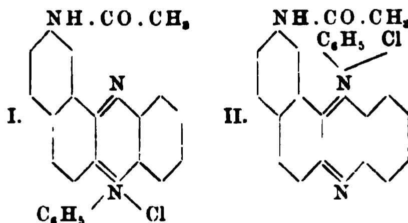
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Naphtophenazoniumverbindungen. [D. R.-P. Nr. 112116][1]). — Azokörper aus tertiären Derivaten des β-Naphtylamins bzw. dessen Sulfosäuren werden durch Behandlung mit Mineralsäuren unter Bildung von Azoniumverbb. gespalten. *Methylnaphtophenazoniumchlorid* (aus diazotierter Sulfanilsäure und Phenylmethyl-β-naphtylamin mit verd. HCl) bildet orangefarbene, tannierte Baumwolle orangegelb färbende Nädelchen. Es ist unl. in Ä. und Bzl. NaOH fällt die wäss. Lsg., verd. Soda- oder NH_3-Lsg. aber nicht. Bei längerem Stehen der letztgenannten Lsg. geht die Naphtophenazoniumverb. über in Aposafranon. Man kann die Darst. des Azokörpers und die Bildung des Azoniumringes auch in einer Operation durchführen; so werden z. B. 4,8 Tle. Methyl-p-tolyl-β-naphtylamin in 100 Tln. A. und 3,5 Tln. H_2SO_4 gelöst und mit der Diazolsg. aus 3,5 Tln. Sulfanilsäure und 35 Tln. W. einen Tag digeriert. Der sich zunächst bildende Azokörper spaltet sich allmählich unter Bildung des Azoniumringes. Der erhaltene Farbstoff zeigt ein ähnliches allgemeines Verhalten wie der eben besprochene. Die nach

[1]) Patentbl. 21, 962.

diesem Verfahren erhaltenen Prodd. sind ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darst. von Safraninen und rosindulinähnlichen Farbstoffen. *Oett.*

F. Kehrmann. Über die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution der Isomeren des Rosindulins[1]). — Schon in einer früheren Mitteilung hat Vf. dargetan, daß sich bei der Prüfung der Absorptionsspektra verd. alkoh. Lsgg. die Tatsache ergibt, daß der Eintritt der NH_2-Gruppe in allen Fällen die Absorption erhöht. Diejenigen Isomeren, in denen sich die Amidogruppe in p-Stellung zum tertiären Stickstoff befindet, sind rot und fluorescieren, diejenigen, in denen die Amidogruppe in p-Stellung zum quaternären Stickstoff steht, sind blau und fluorescieren nicht. Im ganzen liegen bis zu dieser Untersuchung 15 Isomere des Rosindulins vor. 8 Isomere sind möglich, welche die Aminogruppe im nichtchinoiden Ringe des Naphtalinkerns enthalten. 7 von diesen Isomeren sind dargestellt worden, ihre verd. alkoh. Lsgg. sind alle blaugrün bis grüngelb, mit Ausnahme eines Körpers, dessen Lsg. rein violett ist. Von den Isomeren, deren Aminogruppe an dem an das quaternäre Stickstoffatom geketteten Benzolring sitzt, sind zwei dargestellt worden. In diesen Fällen scheint die Aminogruppe fast keinen Einfluß auf die Farbe zu haben, die alkoh. Lsgg. sind orangegelb wie die der Muttersubstanz. *Fro.*

F. Kehrmann und H. Wolff. Über das 10. und 11. Isomere des Rosindulins[2]). — Durch Kondensation von 7-Acetamino-1,2-naphtochinon mit o-Phenylendiaminchlorhydrat entstehen zwei isomere *Acetylisorosinduline,* nämlich das Derivat des *Phenylisonaphtophenazoniums* (II) in der Hauptmenge und das des *Phenylnaphtophenazoniums* (I) als Nebenprod. Beide Acetylverbb. können zu neuen isomeren Isorosindulinen verseift werden, deren einsäurige Salze beide gelbgrün gefärbt sind. Den Schluß, den Jaubert aus dem Verhalten des Safranins beim Diazotieren zieht, daß die einsäurigen

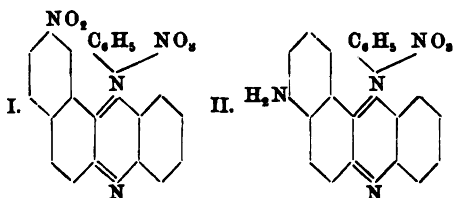


und zweisäurigen Salze dieses Farbstoffs parachinoid konstituiert seien[3]), erklären Vff. für unhaltbar. Die Tatsache, daß in diesen Salzen nur eine Aminogruppe diazotiert wird, hängt damit zusammen, daß freie Aminogruppen überhaupt nicht, sondern nur solche diazotiert werden, die einen Säurerest addiert haben. — Das Prod. der Rk. zwischen dem Chinon und dem Diaminsalz wird in W. gelöst, filtriert und durch NaBr gefällt. Die zwei Bromüre werden durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt. *6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumbromür,* $C_{24}H_{18}N_3OBr$, leichter l. in W., schokoladefarbige Blättchen aus A., entspricht der Formel II, liefert das *Bichromat,* $(C_{24}H_{18}N_3O)_2Cr_2O_7$, und wird zum *Isorosindulin* Nr. 10 verseift. Letzteres wird als *6-Aminophenylisonaphtophenazoniumbromür,* $C_{22}H_{16}N_3Br$, schwarzgrüne Prismen isoliert und in das *Bichromat,* $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, übergeführt. Nebenbei werden analog in geringerer Ausbeute gewonnen *9-Acetaminophenylnaphtophen-*

[1]) Arch. ph. nat. [4] 10, 97—111. — [2]) Ber. 33, 1543—1548. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 178; dieser JB., S. 1587.

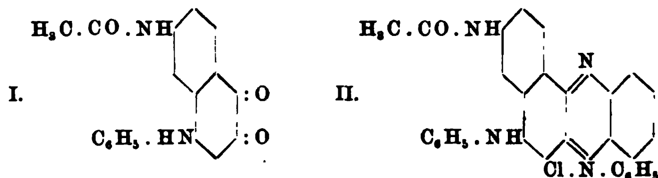
azoniumbromür, wl. in W., dunkelbraune Blättchen, entsprechend der Formel I, und daraus *Isorosindulin Nr. 11 als 9-Aminophenylnaphtophenazoniumbromür*, $C_{22}H_{16}N_3Br$, fast schwarze Prismen, und das entsprechende *Bichromat*, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Der Beweis der Konstitution beider Isorosinduline wird durch Entamidierung geführt, bei welcher aus dem gelbgrünen Salze II nicht fluorescierendes Phenylisonaphtophenazoniumsalz und aus dem blaugrünen Salze I fluorescierendes Phenylnaphtophenazoniumsalz entsteht. *Fro.*

F. Kehrmann und G. Steiner. Über das 12. Isomere des Rosindulins[1]). — Durch Behandlung von Phenylisonaphtophenazoniumnitrat mit HNO_3 erhält man wenigstens zwei Nitroderivate. Rein dargestellt wird von diesen zwei Nitroverbb. nur die in A. wl. Verb. $C_{22}H_{14}N_2O_5$, welcher die Formel I zukommt, da sie sich zu dem bereits bekannten *Isorosindulin 10* red. läßt. Die in A. ll. Verb. wird durch Ä. gefällt, aber nicht ganz frei von der ersten Nitroverb. erhalten. Da eine weitere Reinigung nicht gelingt, wird



red. und das Gemisch des Rosindulins in das Bromür übergeführt. Durch Auflösen in W. und Fällen mittels BrNa erhält man ein wl. *Bromür*, $C_{22}H_{16}N_3Br$, stahlglänzende, fast schwarze Prismen, des neuen *Isorosindulins 12*, welchem Formel II zukommt, da es synthetisch aus 5-Acetamino-β-naphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin aufgebaut werden konnte. Von dem neuen Isorosindulin 12 wurden noch dargestellt das *Bichromat*, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, und das *Acetylderivat* in Gestalt des *Platindoppelsalzes*, $(C_{24}H_{18}N_3O)_2PtCl_6$. *Fro.*

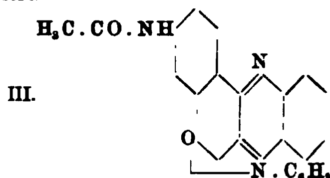
F. Kehrmann und M. Silberstein. Über das 13. Isomere des Rosindulins[2]). — Da die Kondensation von 6-Acetamino-β-naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin nur das Phenylisonaphtophenazoniumderivat, nicht aber das Phenylnaphtophenazoniumderivat geliefert hat, muß zur Gewinnung des letzteren ein Umweg eingeschlagen werden. *4-Anilino-6-acetamino-β-naphtochinon* (I) aus Acetaminonaphtochinon und Anilin wird mit Phenyl-o-phenylendiamin in Eisessig und in Ggw. von HCl kondensiert und liefert das wl. Chlorid des Acetaminoprasindons, welches später untersucht werden soll, und das ll. *8-Acetaminophenylrosindulin* (II), $C_{30}H_{23}N_4OCl$, welches ausgesalzen wird und aus A. in dunkelroten Prismen kristallisiert.

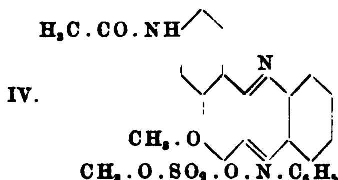


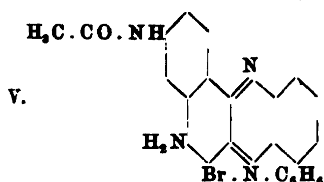
Durch Na_2CO_3 wird die Verb. II in die Base $C_{30}H_{23}N_4O.OH$ verwandelt, durch Kochen mit HCl zu *8-Aminophenylrosindulin* verseift, dessen Di-

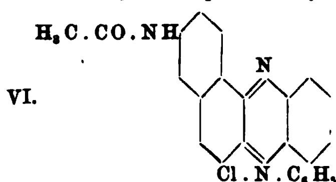
[1]) Ber. 33, 3276—3279. — [2]) Daselbst, S. 3300—3307.

chlorhydrat, $C_{28}H_{22}N_4Cl_2$, analysiert wird. Durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 175 bis 180° wird Verb. II zu Aminorosindon aufgespalten, welches durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *8-Acetaminorosindon* (III), $C_{24}H_{17}N_3O_2$, metallgrün glänzende Nadeln, die bei 310° noch nicht schm., liefert.



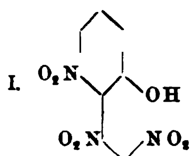


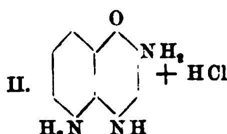


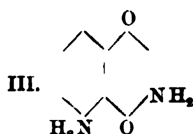


Methylsulfat in Nitrobenzollsg. verwandelt das Acetaminorosindon in das *Methylsulfat des 8-Acetamino-6-methoxy-phenylnaphtophenazoniums* (IV), welches in das *Platindoppelsalz*, $(C_{25}H_{20}N_3O_2Cl)_2PtCl_4$, übergeführt wird. Durch Erwärmen mit NH_3 und darauffolgende Behandlung mit NaBr wird die Verb. IV in *8-Acetaminorosindulinbromid* (V), ziegelrote Nadeln aus A., verwandelt. Die Verb. V liefert das *Bichromat*, $(C_{24}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$, und wird durch Diazotieren mit H_2SO_4 und $NaNO_2$, sowie Behandlung mit A. in *8-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid* (VI), orangerotes Pulver, verwandelt, welches durch vorsichtiges Erwärmen mit 50%iger H_2SO_4 zu *Isorosindulin 13*, isoliert als *8-Aminophenylnaphtophenazoniumbromür*, verseift wird. *Fro.*

F. Kehrmann und G. Steiner. Über die Konstitution des Isorosindulins Nr. 9[1]). — Durch vorsichtige Reduktion der *Naphtopikrinsäure* (I) mit Zinn und HCl in alkoh. Suspension und darauffolgende Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht das von Diehl und Merz bereits beschriebene *Chlorhydrat des 2, 5-Diamino-1, 4-naphtochinonimids* (II), metallgrüne, kleine Prismen.



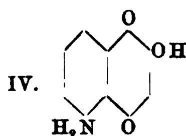


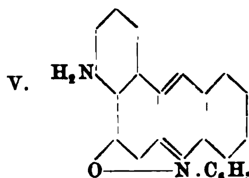


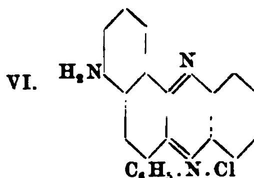
Wird die Base aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und mit W. gekocht, so bildet sich das Diaminochinon (III), welchem diese Formel wegen seiner Alkaliunlöslichkeit und seiner Unfähigkeit, mit o-Diaminen Kondensationsprodd. zu liefern, zugeschrieben wird. Kocht man aber das Chlorhydrat (II) mit Na_2CO_3, NaOH oder besser mit verd. H_2SO_4, so erhält man das *5-Amino-2-oxy-1, 4-naphtochinon* (IV) als bronze-

[1]) Ber. **33**, 3280—3284.

glänzendes Kristallpulver, welches sich mit *Phenyl-o-phenylendiamin* beim Kochen in starker Essigsäure zu *7-Aminorosindon* (V), bronzeglänzende Kristalle aus A., Smp. 253°, kondensiert. Dies Rosindon wird über seine *Acetylverb.*, $C_{24}H_{17}N_3O_2$, goldglänzende Nadeln, Smp. 280°, gereinigt.

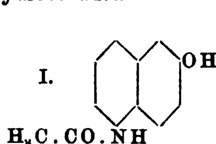


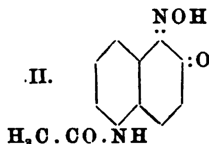


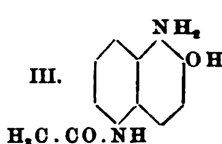


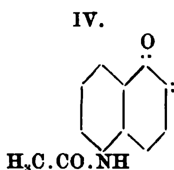
Da man dasselbe Aminorosindon (V) und dessen Acetylverb. durch Luftoxydation der Acetylverb. des *Isorosindulins Nr. 9* erhalten kann, so kommt dieser Verb. die Formel VI zu. *Fro.*

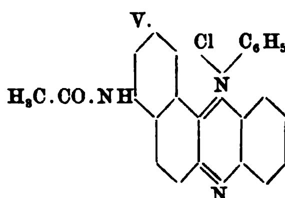
F. Kehrmann und A. Denk. Über 5-Acetamino-β-naphtochinon und die daraus erhaltenen Isorosinduline[1]). — 5-Amino-2-naphtol wird durch kaltes Essigsäureanhydrid in *5-Acetamino-2-naphtol* (I), $C_{12}H_{11}NO_2$, Smp. 213 bis 214°, verwandelt und dieses durch Nitrit und H_2SO_4 in die Nitrosoverb. (II), $C_{12}H_{10}N_2O_3$, verwandelt. $SnCl_2$ und HCl red. die Nitrosoverb. II zu *5-Acetyl-1,5-diamino-2-naphtol* (III), welches durch Bichromat und H_2SO_4 zu *5-Acetamino-1,2-naphtochinon* (IV), $C_{12}H_9NO_3$, ziegelrote Nädelchen aus Chlf., die sich zwischen 150 und 160° zers., oxydiert wird.

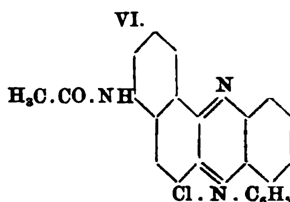












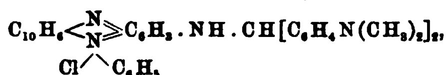
Durch Kondensation des Chinons mit Phenyl-o-phenylendiamin in A. in Ggw. von HCl entstehen zwei Acetylprodd., das weniger l. *7-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorür* (VI), schokoladenbraune Blätter, und das leichter l. *8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorür* (V) in dunkelroten Tafeln. Durch Verseifung mit 50%iger H_2SO_4 werden die beiden Acetylverbb. in *Isorosindulin 9* und *Isorosindulin 12* übergeführt und so die Konstitution dieser Verbb. bewiesen. *Fro.*

Richard Möhlau und W. Schaposchnikoff. Über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin und Isorosindulin[2]). — Das *Tetramethyldiamidobenzhydrol* wirkt auf Rosindulin nicht ein, vereinigt sich aber mit Isorosindulin zu einem Stoff, welcher

---

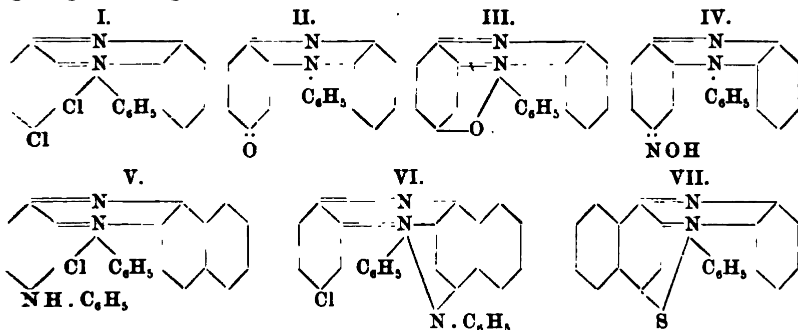
[1]) Ber. 33, 3295—3300. — [2]) Daselbst, S. 799—803.

hydrolytisch in seine Komponenten wieder gespalten werden kann und deshalb als *Isorosindulinchloridleukauramin*,



angesprochen wird. Sämtliche primären Amine der aromatischen Reihe treten mit diesem Benzhydrol zu Leukauraminen zusammen. Das *Isorosindulinchloridleukauramin*, $C_{39}H_{37}N_5Cl_2$, kristallisiert mit 5 H_2O, von denen 2 Moll. im Exsiccator, 3 Moll. bei 105 bis 110° abgespalten werden. Das *Platindoppelsalz* dieser Verb., $C_{39}H_{37}N_5Cl_2 . PtCl_4$, wurde analysiert. *Fro.*

Otto Fischer und Eduard Hepp. Zur Kenntnis der Safranine und Rosinduline [1]). — Der Sauerstoff der Indone wird durch Phosphorchloride abgespalten und durch zwei ungleich gebundene Chloratome ersetzt. Eines der Chloratome ist leicht ionisierbar, das andere nicht. So ist dem Aposafraninchlorid Formel I zuzuschreiben. Infolge dieser und ähnlicher Rkk. ziehen Vff. neben der p-Chinonformel II auch die o-Chinonanhydridformel III in Betracht. Vielleicht kann manche Rk. der Indone durch eine Tautomerie im Sinne dieser Formeln erklärt werden. Während Rosindon nach Vffn. und nach Kehrmann kein Oxim bildet, liefern Aposafranon und Isorosindon leicht ein solches, wenn in stark alkalischer Lsg. gearbeitet wird. Vff. glauben, daß diese Indone in der stark alkalischen Lsg. in p-Chinonform reagieren und daß daher dem *Aposafranonoxim* die Formel IV zukommen muß. Aus Rosindonchlorid kann Rosindon leicht regeneriert werden, mit Isorosindonchlorid gelingt die Regeneration nur schwer.



Rosindonchlorid gibt mit KSH glatt *Thiorosindon*, Isorosindonchlorid eine komplizierte Zers. Aus Isorosindonchlorid kann die verschiedene Ionisierung in verschiedenen Lösungsmitteln als Vorlesungsversuch schön gezeigt werden. Dieser Stoff liefert in alkalischer Lsg. mit Anilin fast nur *salzsaures Phenylisorosindulin* (V), blauviolette Lsg., dagegen in wäss. Lsg. mit Anilin die rote Base des *Chlorphenylrosindulins* (VI).

Fried. Linnemann. I. Zur Kenntnis des Aposafranons [2]). — Aposafranon erhält man besser als aus dem Chlorid oder Sulfat des Aposafranins aus *Aposafraninbromhydrat*, $C_{18}H_{14}N_3Br$, dunkelrote Prismen aus A. Das hieraus dargestellte *Aposafranonchlorid* liefert mit KBr *Chlorphenylphenazoniumbromid*, $C_{18}H_{12}N_2ClBr$, mit $PtCl_4$ das Salz

[1]) Ber. 33, 1485—1487. — [2]) Daselbst, S. 1487—1492.

$(C_{18}H_{12}N_2Cl_2)_2PtCl_4$, mit Goldchlorid $C_{18}H_{12}N_2Cl_2.AuCl_3 + H_2O$ und ein kristallinisches Quecksilberchloriddoppelsalz, mit Anilin *Phenylaposafranin*, mit p-Toluidin *p-Tolylaposafranin*, $C_{25}H_{19}N_3$, dunkelviolette Nadeln aus Ligroin, Smp. 196°, dessen *Bromhydrat*, $C_{25}H_{20}N_3Br$, und dessen *Platinsalz*, $(C_{25}H_{20}N_3Cl_2)PtCl_4$, analysiert werden. Mit heißer konz. alkoh. KOH und Hydroxylaminchlorhydrat bildet das Aposafranon das *Aposafranonoxim* (IV), $C_{18}H_{13}N_3O$, blaugrün glänzende Spieße aus A., dessen Salz, $(C_{18}H_{13}N_3O)HAuCl_4$, analysiert wird. — Analog werden gewonnen *Isorosindonoxim*, $C_{22}H_{15}N_3O$, und *ms-Äthylisorosindonoxim*, dessen Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_3O.HCl$, analysiert wird. — *Über ms-o-Tolylisorosindon.* Aus 18 g p-Nitrosophenol, 23 g o-Tolyl-*β*-naphtylamin in 200 g A. entsteht durch 15 g konz. HCl das Salz des Kondensationsprod. Das freie *ms-o-Tolylisorosindon*, $C_{23}H_{16}N_2O$, dunkelrote Nadeln, schm. bei 148°; dargestellt und zum Teil analysiert werden die Salze: $C_{23}H_{16}N_2O.HCl$, orangerote Blättchen, $C_{23}H_{16}N_2O.HBr$, grün glänzende Kristalle, das Nitrat, gelbe Nadeln, $C_{23}H_{17}N_2OCl.AuCl_3$, dunkelrote Nadeln, und das Quecksilberchloriddoppelsalz in braunroten Nadeln. Ferner werden erhalten wie oben *ms-o-Tolylisorosindonoxim*, dessen *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{18}N_3OCl$, und *Golddoppelsalz*, $(C_{23}H_{17}N_3O)_2HAuCl_4$, *Chlor-ms-o-tolylnaphtophenazoniumchlorid*, $C_{23}H_{16}N_2Cl_2$, dessen *Platinsalz*, $(C_{23}H_{16}N_2Cl_2)_2PtCl_4$, und *Goldsalz*, $C_{23}H_{16}N_2Cl_2.AuCl_3$.

Walther Dilthey. II. Über Rosindon-, i-Rosindon- und Naphtindonchloride [1]). — Mit KSH liefert Rosindonchlorid *Thiorosindon* (VII), $C_{22}H_{14}N_2S$, dunkelblaue Blättchen aus Pyridin, welches durch verd. H_2SO_4 zu Rosindon, durch HCl unter Druck und darauffolgende Behandlung mit NH_3 zu Rosindulin gespalten wird. Mit Quecksilbermercaptid gibt Rosindonchlorid das *Quecksilberchloriddoppelsalz des Äthylthiophenylnaphtophenazoniumchlorids*, $C_{24}H_{19}N_2SHgCl_2$, in messingglänzenden, braunen Nadeln. — Vom *Isorosindonchlorid* werden das *Eisenchloriddoppelsalz*, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* und das *Rhodanat*, $C_{23}H_{14}N_2ClS$, dargestellt. Durch Erhitzen mit W. auf 200 bis 250° wird Isorosindonchlorid in Isorosindon verwandelt, nebenbei entsteht aber etwas *Chlorrosindon.* Besser erhält man noch *Chlorrosindon*, $C_{22}H_{13}N_2OCl$, Smp. 264° aus A., Smp. 268° aus Bzl., wenn Isorosindonchlorid mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Verbb., wie Natriumacetat oder Natriumphosphat, in Berührung gebracht wird. Mit Anilin bildet Isorosindulinchlorid in alkoh. Lsg. *Phenylisorosindulin* (V), identifiziert als *Nitrat*, $C_{28}H_{20}N_4O_3$, neben etwas *Chlorphenylrosindulin* (VI), $C_{28}H_{18}N_3Cl$, identisch mit der von Kehrmann aus Anilido-*β*-naphtochinon und Chlorphenyl-o-phenylendiamin gewonnenen Verb. Die Verb. VI entsteht übrigens ausschließlich in wäss. Lsg. Analog werden dargestellt *p-Tolylisorosindulin*, $C_{29}H_{21}N_3$, violette Täfelchen aus Ligroin, Smp. 186°, und *Chlor-p-tolylrosindulin*, $C_{29}H_{20}N_3Cl$, Smp. 215 bis 216°. — Durch Einw. von PCl_5 auf *Naphtindon (Dinaphtoaposafranon)* entsteht *Naphtindonchlorid (Chlorphenylnaphtazoniumchlorid)*, $C_{26}H_{16}N_2Cl_2$, rotgelbe Nadeln aus A.-Ä., welches kristallisierende Doppelsalze und das *Nitrat* $C_{26}H_{16}N_3ClO_3$ liefert. *Fro.*

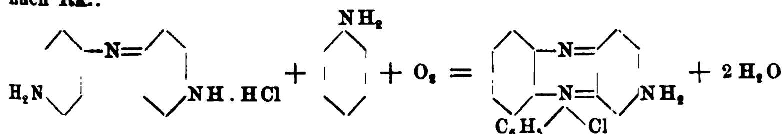
D. Hardin. Über die Bildungsreaktionen der Safranine [2]). — Nach Nietzki lassen sich nicht alle Monamine mit p-Amidodiphenyl-

---

[1]) Ber. 33, 1492—1498. — [2]) Daselbst, S. 1212—1218.

amin zu Safraninen zusammenoxydieren. Vf. untersucht eine ganze Reihe von Monaminen nach einem bestimmten Verfahren auf diese Fähigkeit und analysiert *B_1-4-Amino-B_2-4-amino-6-methyl-B_3-methylbenzosafraninnitrat*, $C_{20}H_{21}N_4NO_3$, und *B_1-4-Amino-B_2-4-amino-B_3-3-methylbenzosafraninnitrat*, $C_{19}H_{19}N_4.NO_3$. Diese Untersuchungen ergaben, daß bei Monaminen mit einer Methylgruppe die Safraninbildung durch die Stellung der Methylgruppe nicht beeinflußt wird. Bei Monaminen mit mehr als einer Methylgruppe ist es nötig, daß eine der Methylgruppen in p-Stellung zur Amidogruppe sich befinde. Die übrigen Methylgruppen müssen paarweise in p-Stellung stehen. Ist die Zahl der Methylgruppen ungerade, so kann die übrigbleibende Gruppe jede Stelle besetzen. — Soll ein Safranin aus p-Phenylendiamin und 2 Moll. Monamin dargestellt werden, so kann nach obigen Gesetzmäßigkeiten nur Anilin, o- und m-Toluidin Safranine bilden, da in diesem Falle Indaminbildung vorausgehen muß und diese nur bei der p-Stellung möglich ist. Dies ist in der Tat der Fall: so geben z. B. 1, 2, 5- und 1, 2, 6-Xylidine wohl Indamine, aber nicht Safranine. — Aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Monamin bilden sich in alkoh. Lsg. gleichfalls Safranine. Vf. findet, daß p-Toluidin bei diesem Verfahren nicht Safranin bildet, wohl aber 1, 2, 5-, 1, 2, 6- und 1, 2, 3-Xylidine. Analysiert werden *B_1-4-Dimethylamino-B_2-4-amino-6-methyl-B_3-3-methylbenzosafraninnitrat*, $C_{22}H_{23}N_5O_3$, und *B_1-4-Dimethylamino-B_2-4-amino-3, 6-dimethyl-B_3-2, 5-dimethylbenzosafraninnitrat*, $C_{24}H_{27}N_5O_3$. Hieraus wird gefolgert, daß die Safraninbildung aus Nitrosodimethylanilin und Monamin ohne Indaminbildung vor sich geht. Aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Dimethylanilin entsteht nicht Bindschedlers Violett, sondern *B_2-4-dimethylamino-β_2-4-dimethylaminomethylphenazonium*, isoliert als Quecksilberverb. $C_{26}H_{23}N_4Cl.HgCl_2$. *Fro.*

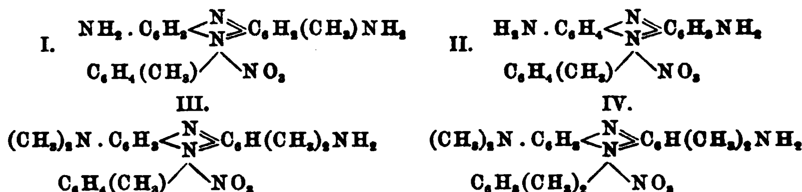
D. Hardin. Über die Reaktion der Bildung der Safranine [1]). — Über den Mechanismus der Rk. der Safraninbildung ist bisher nur das Schema von Nietzki [2]) aufgestellt, wonach zuerst 1 Mol. p-Diamin und 1 Mol. primäres Monamin Indamin liefern nach der Rk. $NH_2\langle\quad\rangle NH_2 + \langle\quad\rangle NH_2.HCl + O_2 = NH_2\langle\quad\rangle N{=}\langle\quad\rangle NH.HCl + 2\,H_2O$. Dieses Indamin oxydiert sich dann mit 1 Mol. Monamin zum Safranin nach Rk.:



Mit diesem Schema ist aber schwer der Umstand vereinbar, daß die Safraninbildung auch durch die Stellung der Seitenkette bedingt wird, wie schon Nietzki selbst beobachtete. Vf. wiederholte die Beobachtungen von Nietzki über die Safraninbildung aus den Xylidinen und ergänzte sie durch das Studium der Rk. zwischen p-Phenylendiamin + 2 Moll. m-Toluidin, p-Diamidodiphenylamin + 1 Mol. m-Toluidin

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 309—324. — [2]) Ber. 16, 472; 17, 223; JB. f. 1883, S. 1812; f. 1884, S. 1857.

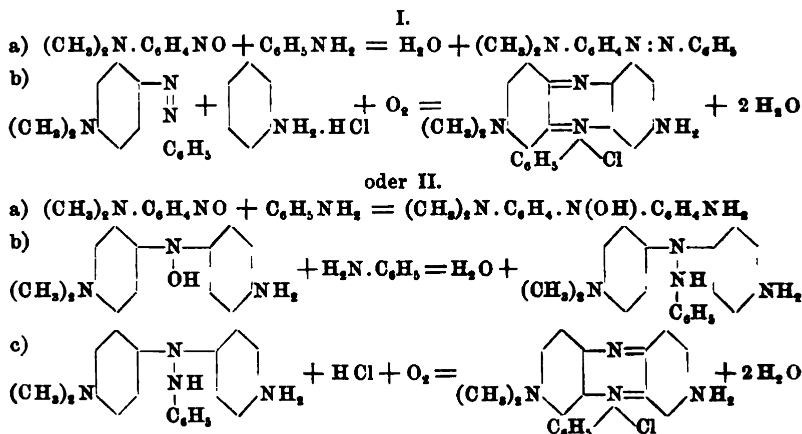
und p-Diamidodiphenylamin + 1 Mol. Cumidin-(1,2,3,4). Da über den Verlauf der Rk. so wie so kein Zweifel bestehen konnte, analysierte er bloß die *Nitrate* von *B_1-4-Amino-B_2-4-amino-6-methyl-B_3-3-methylbenzosafranin* (I) und *B_1-4-Amino-B_2-4-amino-B_3-3-methylbenzosafranin* (II).



Vf. kommt auf Grund seiner Beobachtungen zum Schluß, daß nicht nur die Stellung, sondern auch die Zahl der Methylgruppen in den Monoaminen eine Rolle spielt. Besitzen die Monoamine bloß eine Methylgruppe, so ist die Stellung derselben ohne Einfluß. Sind aber im Monoamin zwei oder einige CH_3-Gruppen enthalten, so ist es für die Safraninbildung notwendig, daß eine Gruppe in der p-Stellung stehen soll, die übrigen müssen einander gegenüber die p-Stellung einnehmen. Wenn die Zahl der Gruppen eine ungerade ist, so kann die vom Paar übrigbleibende Gruppe jede beliebige Stellung einnehmen. Daraus folgt, daß bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit 2 Moll. Monoamin die Fälle der Safraninbildung immer seltener werden müssen. Denn von den Xylidinen an beginnend, muß bei der Safraninbildung im Monoamin die p-Stellung durch eine Methylgruppe besetzt sein. In diesem Falle schließt das aber die Möglichkeit der Indaminbildung aus, mithin können nur o- und m-Toluidine bei der Oxydation mit p-Phenylendiamin Safranine liefern. — Vf. untersuchte auch die andere Rk. der Safraninbildung, nämlich die Oxydation der Monoamine durch das HCl-Nitrosodimethylanilin. Auch hier analysierte er bloß zwei Prodd.: das HNO_3-Salz des *B_1-4-Dimethylamino-B_2-4-amino-6-methyl-B_3-3-methylbenzosafranins* (III) und das HNO_3-Salz des *B_1-4-Dimethylamino-B_2-4-amino-3,6-dimethyl-B_3-2,5-dimethylbenzosafranins* (IV). Vf. kommt zum Schluß, daß für diese Rk. folgende zwei Schemata möglich sind:

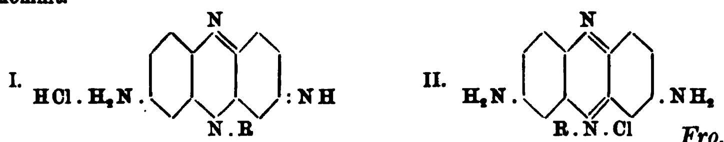
I.

a) $(CH_3)_2N.C_6H_4NO + C_6H_5NH_2 = H_2O + (CH_3)_2N.C_6H_4N:N.C_6H_5$



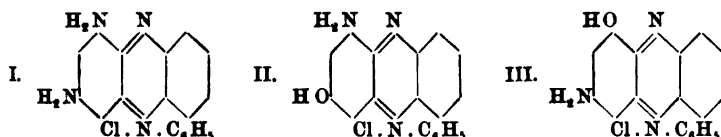
Eine Reihe von Tatsachen spricht für Schema II und gegen Schema I. Vf. hofft die endgültige Entscheidung bei der Fortsetzung seiner Arbeit zu liefern. *Lw.*

George F. Jaubert. Über die Diazotierung des Safranins [1]). — Vf. diazotiert mit $^1/_{10}$n-Nitrit das Safranin des Handels in Gestalt des einsäurigen roten, des zweisäurigen blauen und des dreisäurigen grünen Salzes und findet, daß sich das Safranin in den beiden ersten Formen nur einmal, in der letzten Form zweimal diazotieren läßt. Hieraus wird geschlossen, daß dem Safranin im einsäurigen wie im zweisäurigen Salz die parachinoide Form I, im dreisäurigen Salz die orthochinoide Form II zukommt.



Fro.

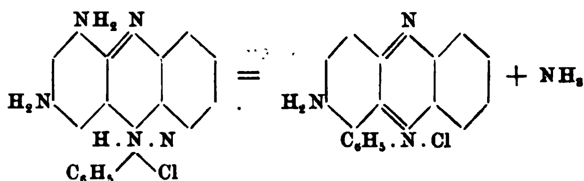
F. Kehrmann und Otto Kramer. Über Darstellung und Umwandlungen des Isophenosafranins [2]). — Durch Einw. von *Pikrylchlorid* auf *Phenyl-o-phenylendiamin* entsteht das *Diphenylaminderivat*, $(NO_2)_3 . C_6H_2 . NH . C_6H_4 . NH . C_6H_5$, welches beim Erhitzen 1 Mol. salpetrige Säure verliert und in das bereits bekannte *Dinitrophenyldihydrophenazin* übergeht. Red. man das obige Diphenylaminderivat mit der berechneten Menge $SnCl_2$, so entsteht *Isophenosafranin* (I), schwarzgrüne Nadeln, das durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in *Isosafraninonchlorid*, (II oder III) $C_{18}H_{14}N_3OCl$, übergeht. Aus dem Chlorid werden dargestellt das *Bichromat*, $(C_{18}H_{14}N_3O)_2Cr_2O_7$, violettbraune Flocken, das *Nitrat*, $C_{18}H_{14}N_3O . NO_3$, schwarzbraune Nadeln, und die *Anhydrobase*, $C_{18}H_{13}N_3O$, Smp. 310 bis 315° unter Zers.



Wird Isophenosafranin mit überschüssigem $SnCl_2$ red., so entsteht das kanariengelbe Zinndoppelsalz des *Leukoisosafranins*, welches ein unbeständiges Acetylderivat liefert. Das *Acetylleukoisosafranin* wird leicht durch $FeCl_3$ zu *Monoacetylisophenosafranin* oxydiert, dessen *Chlorid*, $C_{20}H_{17}N_4OCl$, das *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{17}N_4OCl)_2PtCl_4$, liefert und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das *Chlorid* des *Diacetylderivates* übergeführt wird, dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{19}N_4O_2Cl)PtCl_4$, analysiert wird. Beide Acetylverbb. können durch verd. H_2SO_4 zu Isophenosafranin verseift werden. Bei der Behandlung mit Na_2CO_3, NH_3 oder Anilin verwandelt sich das Zinndoppelsalz der Leukobase merkwürdigerweise in *Aposafranin*, ein Vorgang, den Vff. folgendermaßen formulieren:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 178—182; Compt. rend. **130**, 661—663. — [2]) Ber. **33**, 3074—3081.



und zu der Rk. von Anilin auf Naphtochinon in Beziehung setzen. Da die Überführung von Aposafranin in *Phenosafranin* bereits durchgeführt ist, so ist nun eine durchsichtige Synthese des Phenosafranins, ausgehend von Pikrylchlorid und Phenyl-o-phenylendiamin, gegeben. *Fro.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung blauer, basischer wasserlöslicher Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 108497][1]). — Durch Einw. von diazotiertem Safranin (2 Mol.) in neutraler, saurer oder NH_3-Lsg. auf *β-Naphtol* erhält man blaue, basische wasserl. Farbstoffe. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Anwendung von *Phenosafranin, Safranin G extra*, erhalten durch Oxydation eines Gemisches von p-Toluylendiamin, Anilin und Toluidin, *Safranin B*, erhalten durch Oxydation von p-Toluylendiamin und Toluidin. Die so erhaltenen Farbstoffe sind die Chlorhydrate einer wasserunl. Farbbase. Sie sind in W. und A. mit blauvioletter, in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe l. und färben sowohl ungebeizte als auch mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle, sowie Halbwolle echt blau. Sie besitzen vor den bereits bekannten blauen wasserl. Farbstoffen aus Safranin und Naphtol eine vorzüglichere Löslichkeit und eine größere Klarheit des Tones. *Oett.*

Emerique Charles Szarvasy. Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen [2]). — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der nachstehenden Mitteilung. *Fro.*

E. C. Szarvasy. Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen [3]). — Um sekundäre Rkk., die durch Lösungsmittel verursacht werden können, zu vermeiden, hat Vf. *Anilinhydrochlorid* in geschmolzenem Zustande elektrolysiert. Das Salz befindet sich in einem als positive Elektrode dienenden Graphittiegel, während als negative Elektrode ein kleinerer Graphittiegel Verwendung findet, der mittels Gips an einem Glasrohr, welches als Achse dient, befestigt ist. Um diese Achse dreht sich diese negative Elektrode, während ein durch das Glasrohr geführter, mit der Innenwand des kleineren Graphittiegels in Verbindung stehender Draht den Strom zuführt. Der äußere Graphittiegel wird mittels eines untergesetzten Brenners auf einer konstanten Temperatur gehalten und der innere Tiegel mittels eines Motors während der Elektrolyse langsam gedreht. Die aktive Oberfläche der Anode ist etwa zweimal so groß als jene der Kathode, um eine von der Kathode bewirkte Reduktion des Endprod. möglichst herabzudrücken. Nach beendigter Elektrolyse wurde die Schmelze in W. gegossen, nach Zusatz von NaOH das Anilin abgetrieben und der mit W. und Ä. gewaschene Farbstoff mit Methyl-A. extrahiert. Hierbei bleibt Anilinschwarz sowie von den Elektroden

---

[1]) Patentbl. 21, 362. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 207—212. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 403—407.

stammender Graphit ungelöst. Der alkoh. Auszug enthält mehrere Farbstoffe, deren Trennung sehr schwierig ist. Gemäß den vom Vf. angestellten Rkk. liegen Chlorhydrate von Farbbasen vor, und zwar sind es *Indulinfarbstoffe*, die bei der genannten Rk. entstehen. Bei 0,8 Amp. ist die Ausnutzung des Stromes am besten. Die günstigste Temperatur ist 160°. Bei kleiner Stromdichte und niedriger Temperatur konnte *Indulin* und *B_2-4-Anilidoindulin* nachgewiesen werden, bei höherer Stromdichte und 160° entstand *Indulin 6 B*. Der Vorgang wird vom Vf. so erklärt, daß durch das bei der Elektrolyse von salzsaurem Anilin auftretende Chlor Azotierung eintritt. Werden nun gewisse Versuchsbedingungen eingehalten, so entstehen, indem die gebildeten Azoverbb. mit Anilinchlorhydrat reagieren, *Azophenin* und schließlich Indulinfarbstoffe. *Tr.*

Walther Löb. Über die elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe [1]. — Vf. berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über die Darst. von indulinartigen Farbstoffen, die sich durch reduzierende Wirkung des elektrischen Stromes gewinnen lassen. Vf. löst in einem Gemisch aus 2 Tln. Anilin und 1 Tl. wäss. rauchender HCl *aromatische Nitrokörper* und unterwirft eine solche Lsg. eines Nitroprod. der kathodischen Einw. bei Zimmertemperatur. Der Nitrokörper wird hierbei bis zu der Phase red., die eine Kondensation mit dem überschüssigen Amin gestattet. Bei Wahl geeigneter Ausgangsprodd. sind solche Kondensationsprodd. *indulinartige Farbstoffe*, die, weiter red., in Leukoverbb. übergehen. Letztere geben mit Luft-O wieder die Farbstoffe. Azophenin konnte als Zwischenprod. nicht beobachtet werden. Die Rk., welche mit verschiedenen aromatischen Nitroprodd. sich ausführen läßt, ist demnach eine allgemeine. Den Nitroprodd. analog verhält sich das *Nitrosodimethylanilin*. Bei *p-Nitrophenol* entsteht *Dianilinochinonanil*, $(NHC_6H_5)_2 . C_6H_2O(N . C_6H_5)$. *Tr.*

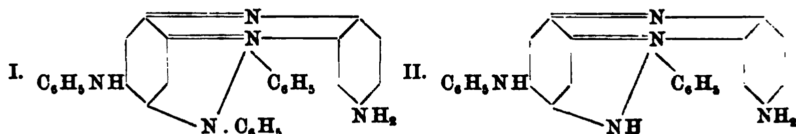
Walther Löb in Bonn. Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege. [D. R.-P. Nr. 116336] [2]. — Aromatische Nitrokörper werden mit einer aromatischen Base und deren salzsaurem Salze zusammengebracht und der reduzierenden Einw. des elektrischen Stromes unterworfen. So erhält man aus Anilin, salzsaurem Anilin und p-Nitrophenol durch die Einw. des elektrischen Stromes und darauffolgendes Übersättigen mit HCl einen braunen Niederschlag, welcher durch Behandlung mit NH_3 die freie *Base* liefert. Aus A. kristallisiert dieselbe in bronzebraunen, glänzenden Blättchen, Smp. 196 bis 197°. Das Prod. ist ll. in Chlf., etwas schwerer l. in Ä., schwer l. in A., unl. in W.; konz. H_2SO_4 oder HCl löst mit rotvioletter Farbe. Die Farbstoffe sind den Indulinen und Nigrosinen ähnlich. Die Ausfärbungen werden nach den für die spritlöslichen und wasserunl. Induline gegebenen Vorschriften ausgeführt. *Oett.*

Otto Fischer und Eduard Hepp. Über den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze [3]. — Dem ll. blauvioletten Farbstoff, der bei kurzer Dauer der Schmelze entsteht, kommt nicht die Formel $C_{24}H_{18}N_4$ zu, die ihm Homolka und Vff. früher zugeschrieben haben,

---

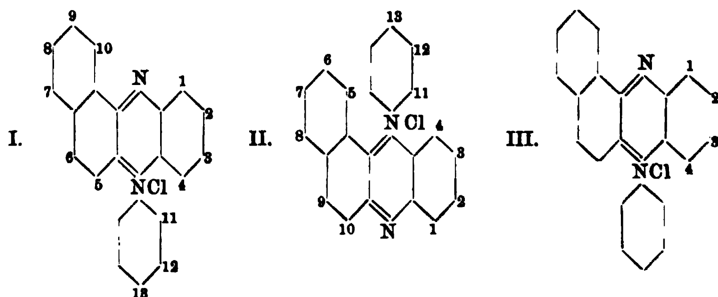
[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 441—442. — [2]) Patentbl. 21, 1610. — [3]) Ber. 33, 1498—1503.

sondern die Formel I, $C_{30}H_{23}N_5$, eines *Anilidomauveïns* oder *Anilidophenylphenosafranins*. Beweise für diese Formel sind die folgenden Rkk. Die Verb. I kann über die Diazoverb. in *Anilidophenylaposafranin*, $C_{30}H_{22}N_4$, übergeführt werden. Das *Indulin*, $C_{30}H_{23}N_5$, gibt mit verd. H_2SO_4 *Dioxyaposafranon* oder *Monoxysafranol*. Das Indulin, $C_{30}H_{23}N_5$, gibt mit NH_3 und NH_4Cl bei 130 bis 140° im Rohr *Anilidophenosafranin* (II), $C_{24}H_{19}N_5$, Smp. 158° aus Pyridin, dessen *Sulfat*, $(C_{24}H_{19}N_5)_2H_2SO_4$, und *Chlorhydrat*, $C_{24}H_{19}N_5.HCl$, analysiert wurden und das über die Diazoverb. in *Anilidoaposafranin*, $C_{24}H_{18}N_4$, Smp. 203 bis 204°, übergeführt werden kann.



Vom Indulin werden die folgenden Salze dargestellt und analysiert: *Chlorhydrat*, $C_{30}H_{23}N_5.HCl + {}^1/_2H_2O$; *Nitrat*, $C_{30}H_{23}N_5.HNO_3 + H_2O$; *Bromhydrat*, $C_{30}H_{24}N_5Br$; *Jodhydrat*, $C_{30}H_{24}N_5J$; *Sulfat*, bei 140° getrocknet, $(C_{30}H_{23}N_5)_2H_2SO_4$. Die Analyse der früher beschriebenen Acetyl-, Benzyliden- und Oxybenzylidenverbb. stimmen gleichfalls für die neue Formel. *Fro.*

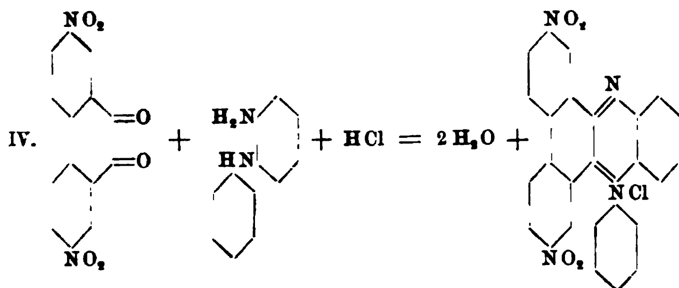
S. W. Kikina. Über Nitro- und Aminoflavinduline[1]). — Bei den Monoamidoderivaten des Phenylnaphtophenazoniums (I) und Phenylisonaphtophenonazoniums (II) ist die Stellung der NH_2-Gruppe von außerordentlicher Bedeutung für die Farbe der Verb.



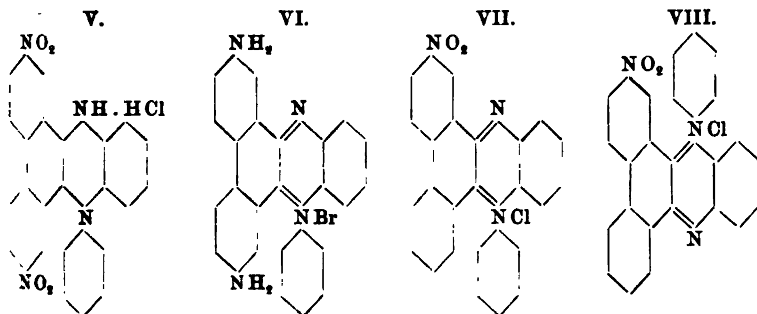
Nimmt sie die p-Stellung zum Azinstickstoff ein, z. B. bei I 3 oder 6, bei II 3, so werden rote Farbstoffe erhalten. Nimmt sie aber die p-Stellung zum Azoniumstickstoff ein, z. B. bei I 13 oder 2, bei II 13, 2 oder 9, so erhält man blaue und violette Farbstoffe. Die Ggw. anderer NH_2-Gruppen im Kern, welcher unmittelbar nur an den N gebunden ist, spielt dabei eine geringe Rolle. So ist die Farbe einer Diamidoverb., in der die beiden NH_2-Gruppen in I die Stellungen 6 und 13 einnehmen, derjenigen des Monamids (I) 6 ähnlich. Man kann diesen Kern sogar ganz entfernen, wie z. B. bei den Safraninen durch CH_3 ersetzen, ohne große Veränderungen der Färbung herbeizuführen. Dieselben Regelmäßigkeiten werden auch bei den Flavindulinen beobachtet. So

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 170—186.

sind z. B. für das Flavindulin (III) Monoamidoderivate mit der Stellung der Amidogruppe in 3 und 2 bekannt. Der erstere ist violettrot, das zweite blauviolett. Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, um den Einfluß der NH_2-Gruppen, welche sich in einem der Phenanthrenkerne befinden, die mit dem N nicht unmittelbar verbunden sind, festzustellen. Für die Synthese ging der Vf. vom Nitro- und Dinitrophenanthrenchinon aus, die leicht beim Nitrieren des Phenanthrenchinons erhalten werden.



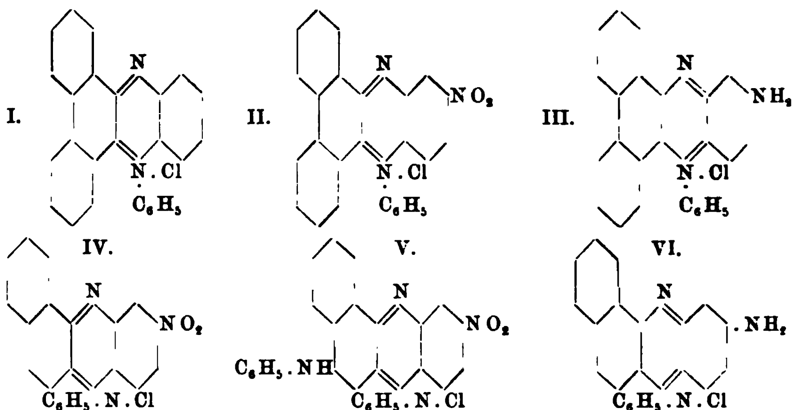
Diese NO_2-Derivate kondensieren sich leicht mit dem HCl-Phenyl-o-phenylendiamin, wobei sich Nitro- und Dinitroflavinduline bilden, welche bei der Reduktion die entsprechenden Amidoderivate liefern. — Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit einem Gemisch aus gleichen Voll. H_2SO_4 und HNO_3 während $^1/_4$ Stde. bildete sich ein *Mononitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_2(NO_2)$, Smp. 161 bis 162°, und ein *Dinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$, Smp. 278 bis 280°. Das Verhältnis der gebildeten Mengen der beiden Prodd. hängt von der Dauer des Erhitzens ab. Es ist anzunehmen, daß im Dinitroderivat die beiden NO_2-Gruppen in p-Stellung zur Brücke, welche beide Benzolkerne verbindet, stehen, woraus folgt, daß auch im Mononitroderivat die NO_2-Gruppe die p-Stellung einnimmt. Beim Stehenlassen von diesem Dinitrophenanthrenchinon mit dem HCl-Phenyl-o-phenylendiamin unter Eisessig während einiger Tage entsteht nach der Rk. IV das *Dinitroflavindulin*, prismatische, citronengelbliche Kriställchen, ll. in W., schwer in kaltem A.



Durch $SnCl_2$ und HCl wird es red., wobei sich zuerst ein Zwischenprod. (V) bildet. Erst bei weiterem Erwärmen mit $SnCl_2$ und HCl werden auch beide NO_2-Gruppen red. und das Sn-Doppelsalz der Leukobase erhalten, welche durch $FeCl_3$ zum Farbstoff oxydiert wird, der als *Br-Verb.* (VI) abgeschieden wurde. Dicke, dunkelgrüne Prismen, in W. und A.

nicht besonders ll. Aus dem Bromid wurde durch $K_2Cr_2O_7$ das *Bichromat*, $[C_{26}H_{15}(NH_2)_2N_2]_2Cr_2O_7$, erhalten. — Das Mononitrophenanthrenchinon, Smp. 161 bis 162°, reagiert mit Phenyl-o-phenylendiamin noch leichter. Nach zwei Tagen ist die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. Dem entstehenden *Mononitroflavindulin*, $C_{26}H_{16}(NO_2)N_2Cl$, gelbbraune Prismen, ll. in A. und W., unl. in Ä., kann, wenn sich die NO_2-Gruppe in der p-Stellung befindet, entweder die Formel VII oder VIII zukommen. Die wäss. Lsg. des Chlorids gibt ein flockiges, gelbrotes *Bichromat*, $[C_{26}H_{16}(NO_2)N_2]_2Cr_2O_7$, das allmählich kristallinisch wird. Ebenso scheidet sich das *Chloroplatinat*, $[C_{26}H_{16}(NO_2)N_2Cl]_2 . PtCl_4$, zuerst flockig ab und geht allmählich in rotgelbe Kristalle über. Durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl beim Erwärmen geht die NO_2-Gruppe in NH_2 über, und man erhält das *Monoaminoflavindulin*, dessen *Bromid*, $C_{26}H_{16}(NH_2)N_2Br$, lange, dunkelgrüne Nadeln, in W. mit braungrüner Farbe l. ist. Aus dem Bromid wurde das *Bichromat*, $[C_{26}H_{16}(NH_2)N_2]_2Cr_2O_7$, dargestellt, das sich zuerst flockig abscheidet und dann kristallinisch wird. — Zuletzt werden noch in einer Tabelle die Resultate der spektroskopischen Untersuchung der erhaltenen Farbstoffe zusammengestellt. *Lw.*

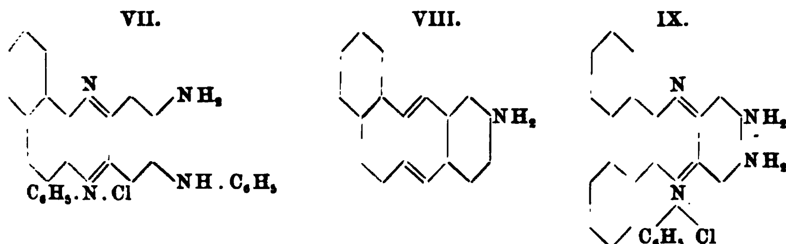
F. Kehrmann. Über den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen. II. Mitteilung. A. Über Nitro- und Aminflavinduline, mit M. Stoffel. B. Über das Verhalten des 2-Nitrophenylnaphtophenazoniums und des entsprechenden Amins gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen, mit Ch. Valencien [1]). — Flavindulin (I) wird nur schwierig in p-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff durch Amine substituiert. *Nitroflavindulin* (II) wird gar nicht von Aminen substituiert. *Amidoflavindulin* (III) wird leicht von Aminen an derselben Stelle wie Flavindulin selbst angegriffen.



Vf. nimmt an, daß im Nitroflavindulin die chinoiden Doppelbindungen auf der substitutionsunfähigen Seite des Phenanthrenrestes festgehalten würden, daß dieselben aber im Aminoflavindulin nach der Benzolseite verlegt seien. — Der Zusammenhang zwischen der Lage der Doppelbindungen und der Substituierbarkeit zeigt sich noch besser in den

[1]) Ber. 33, 395—411.

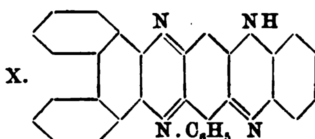
folgenden Beispielen. *2-Nitrophenylnaphtophenazonium* (IV) wird durch Anilin im Naphtalinkern substituiert und liefert Verb. V, *2-Amidophenylnaphtophenazonium* (VI), das Isomere des Rosindulins wird dagegen im Benzolkern substituiert und liefert Verb. VII. Zu der stabilen Aminoverb. VI existiert übrigens noch ein labiles Isomeres (VIII), welches von Aminen nicht direkt, sondern erst nach vorausgegangener Umwandlung in VI substituiert wird.

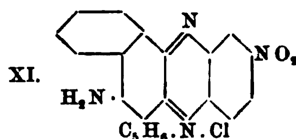


Vf. polemisiert im folgenden gegen die Formeln, welche Arthur G. Green[1]) aufgestellt hat. — Nitro-o-aminodiphenylaminchlorhydrat wird mit Phenanthrenchinon in Eisessiglsg. gepaart und liefert das Chlorid des *2-Nitroflavindulins* (II), rotbraune Nädelchen. Analysiert werden die folgenden Salze: *Nitrat*, $C_{26}H_{16}N_4O_5$; *Platindoppelsalz*, $(C_{26}H_{16}N_3O_2)_2PtCl_6$; *Bichromat*, $(C_{26}H_{16}N_3O_2)_2Cr_2O_7$. Durch $SnCl_2$ und HCl wird das Nitroflavindulin bis zur Leukobase des *2-Aminoflavindulins* (III) red., letzteres durch $FeCl_3$ wiederhergestellt, liefert die Salze *Chlorid*, $C_{26}H_{18}N_3Cl$, *Nitrat*, $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$, *Platindoppelsalz*, $(C_{26}H_{18}N_3)PtCl_6$, und *Bichromat*, $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Amine substituieren das 2-Aminoflavindulin (III) alle an derselben Stelle. So entsteht mit NH_3 das *2,3-Diaminoflavindulin* (IX) in schlechter Ausbeute, mit Methylamin *2-Amino-3-methylaminoflavindulinchlorid*, $C_{27}H_{21}N_4Cl$, und aus diesem das *Nitrat*, $C_{27}H_{21}N_4.NO_3$, mit Dimethylamin *2-Amino-3-dimethylaminoflavindulinchlorid*, $C_{28}H_{23}N_4Cl$, und aus diesem das *Nitrat*, $C_{28}H_{23}N_4.NO_3$, das *Platindoppelsalz*, $(C_{28}H_{23}N_4)_2PtCl_6$, und das *Bichromat*, $(C_{28}H_{23}N_4)_2Cr_2O_7$, mit Anilin *2-Amino-3-anilinoflavindulinchlorid*, $C_{32}H_{23}N_4Cl$, und aus diesem die anhydrisierte Base, $C_{32}H_{22}N_4$, Smp. 290°. Sämtliche vier Basen, am besten die Anilinbase, geben mit o-Phenylendiamin und Benzoësäure *Phenylphenanthrophenofluorindin* (X), dessen *Chlorhydrat*, $C_{32}H_{21}N_4Cl$, analysiert wird. — Entazotiert man *2-Nitrorosindulin* (XI), so erhält man *2-Nitrophenylnaphtophenanzoniumchlorid* (IV), welches durch NH_3 in *2-Nitrorosindulin* (XI) zurückverwandelt wird und mit Anilin die bereits bekannte Verb. V liefert. — Das Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums (VI) liefert mit Dimethylamin *2-Amino-3-dimethylaminophenylnaphtophenazoniumsalze*, das *Nitrat*, $C_{24}H_{21}N_4.NO_3$, das *Bichromat*, $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$, und das *Platindoppelsalz*, $(C_{24}H_{21}N_4)_2PtCl_6$, mit Anilin *2-Amino-3-anilinophenylnaphtophenazoniumchlorür* (VII), $C_{28}H_{21}N_4Cl$, und über dieses die *Anhydrobase*, $C_{28}H_{20}N_4$. Bei der Reduktion der Nitroverb. (IV) nach dem früher beschriebenen Verfahren entstehen Prodd., die in W. mit schmutzig vio-

[1]) Ber. **32**, 3155; JB. f. 1899, S. 2379.

letter, in A. mit blauer Farbe l. sind und mit Dimethylamin momentan ohne Veränderung bleiben. Vf. erteilt dieser Verb. die Formel VIII.

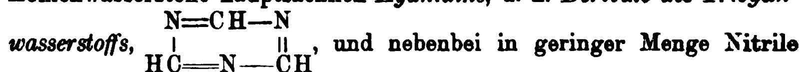




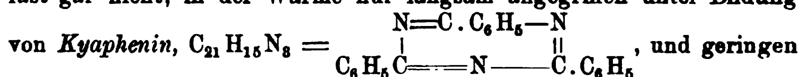
Wird die Reduktion bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung durchgeführt, so entsteht das Prod. VI, l. in W. und A. mit rotvioletter Farbe, welches mit Aminen sofort reagiert. Beide Basen geben dieselbe *Acetylverb.*, deren *Nitrat*, $C_{24}H_{18}N_8O . NO_3$, analysiert wird. *Fro.*

Tri- und Tetrazine.

R. Scholl und W. Nörr. Über die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther [1]). — Beim Einleiten von Chlorcyan in Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ nach Friedel-Crafts [2]) entsteht Benzonitril, C_6H_5CN, nur in geringer Menge, da sich das Chlorcyan größtenteils zu Cyanurchlorid polymerisiert. *Bromcyan*, nach Scholl dargestellt [3]), bildet bei der Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe hauptsächlich *Kyanidine*, d. h. *Derivate des Tricyanwasserstoffs*,



, und nebenbei in geringer Menge Nitrile und Bromarylen. Nur beim Anisol, und das gilt wahrscheinlich auch für die anderen Phenoläther, hat sich das Kyanidin nach diesem Verfahren nicht bilden lassen, sondern es wurden *Anisnitril* und *p-Bromanisol* in größerer Menge erhalten. *Benzol* wird, im Gegensatz zu seinen Homologen von Bromcyan in Ggw. von $AlCl_3$ in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme nur langsam angegriffen unter Bildung von *Kyaphenin*, $C_{21}H_{15}N_3$ =



, und geringen Mengen *Brombenzol* und *Benzonitril*. $AlCl_3$ wirkt sowohl auf Bromcyan als auch auf Benzonitril allein polymerisierend ein, doch sind die Ausbeuten gering; an Cyanurbromid immerhin zehnmal so groß als an Kyaphenin. *Toluol* reagiert leichter als Bzl. und wurde daher mit CS_2 verd. angewandt. Eine Lsg. von 5,7 g Bromcyan in 5 g Toluol und 5 g CS_2 ergab beim Eintragen von 7 g $AlCl_3$ als Hauptprod. 3,3 g Roh-p-kyantolin. *p-Kyantolin* aus einem heißen Gemisch von 2 Tln. Toluol und 1 Tl. A., unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert, liefert farblose, seideglänzende Nadeln, welche gegen 270° sintern und bei 275 bis 276° schm. Durch Einw. von Bromcyan und $AlCl_3$ auf o-, m- und p-Xylol entstehen die entsprechenden *Kyanxyline*. 5 g o-Xylol, in 5 g CS_2 gelöst, wurden mit 5 g Bromcyan und 6,3 g $AlCl_3$ zur Rk. gebracht. Es entsteht ein *Kyan-o-xylin* (*Tri-o-xylylkyanidin*, $CH_3 : CH_3 : CN$ 1 : 2 : 4).

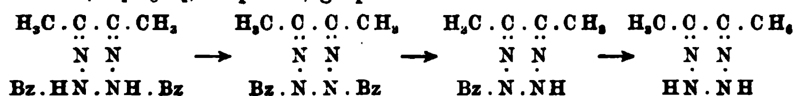
[1]) Ber. **33**, 1052—1058. — [2]) Ann. chim. phys. [6] **1**, 528. — [3]) Ber. **29**, 1822; vgl. JB. f. 1896, S. 945.

Kleine Nädelchen aus Bzl., die bei 204° sintern und bei 210° unter Zers. schm. In der gleichen Weise wurde aus m-Xylol *Kyan-m-xylin* (*Tri-m-xylylkyanidin*, $CH_3 : CH_3 : CN = 1:3:4$) erhalten. Farblose Blättchen aus Aceton, Smp. 154 bis 155°. Wie beim Toluol, so greift auch beim o- und m-Xylol der Kyanidinrest des Cyanurbromids in die Parastellung zu einer Methylgruppe ein. Dementsprechend konnten p-Xylol und Cymol mit Bromcyan nicht zur Rk. gebracht werden. Durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches von 49 g BrCN, 50 g Anisol und 62 g $AlCl_3$ auf 30 bis 65° entstanden geringe Mengen eines Harzes und 40 g eines gelben Öles, aus dem 20 g *p-Bromanisol*, $Br.C_6H_4.O.CH_3$, und 2 g *Anisnitril*, $CH_3O.C_6H_4.CN$ (Nadeln aus Ligroin, Smp. 58 bis 59°), isoliert werden konnten. *Bsch.*

H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer. Über das benachbarte Dihydrotetrazin (Osotetrazin[1]). — Diphenylosazone verlieren, wie v. Pechmann gezeigt hat, bei der Oxydation zwei Wasserstoffatome und gehen in Verbb. über, die früher *Osotetrazone* genannt wurden, jetzt aber nach dem Vorschlage von Brühl *Osotetrazine* heißen sollen. Um zu den einfachsten Osotetrazinen zu gelangen, haben Vff. schon verschiedene Versuche angestellt. So wurde zunächst das *Methyldi-p-äthoxydiphenylosotetrazin* (I), Smp. 116°, dargestellt, ließ sich aber nicht in der gewünschten Weise aboxydieren. Ferner wurden aus 1,2,5-Hydrazinsalicylsäure *Methylglyoxalsalicylsäureosazon*, Smp. 192°, und *Acetylpropionylsalicylsäureosazon*, Smp. 202°, hergestellt, lieferten aber nicht die gewünschten Osotetrazine.

I.
$$\begin{array}{c} H_3C.C.CH \\ N\quad N \\ H_5C_2O.H_4C_6.N.N.C_6H_4.OC_2H_5 \end{array}$$

Auch das *p-Dioxydiphenylosazon des Diacetyls*, Smp. 178°, bereitete Schwierigkeiten bei der Tetrazinumwandlung. Endlich kam man folgendermaßen zum Ziel. Das *Dibenzoylosazon des Diacetyls*, Smp. 286 bis 287°, wird durch Ferricyankali zum *Dimethyldibenzoylosotetrazin*, Smp. 140°, oxydiert und dieses durch HCl erst in *Dimethylbenzoylosotetrazin*, Smp. 95°, und dann in *Dimethylosotetrazin*, $C_4H_8N_4$, Smp. 95°, gespalten.

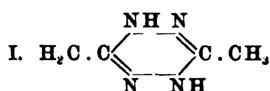


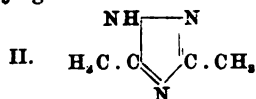
Das Dimethylosotetrazin liefert mit $HgCl_2$ eine Verb., Smp. 146 bis 147°, red. Fehlingsche Lsg. und Silberoxyd und ist beständig gegen Säuren. *Fro.*

Oswald Silberrad. Beiträge zur Chemie der Hydrotetrazine und Triazole[2]). — Durch Erhitzen von Diacetanilid mit Hydrazinhydrat auf 260° während 4 Stdn. entsteht neben Anilin das von Pellizari bereits beschriebene *sym. 3,6-Dimethyldihydrotetrazin* (I), $C_4H_8N_4$, Smp. 196°, Sdp. über 260°, dessen *Chlorhydrat*, $C_4H_9N_4Cl$, bei 232° schm. Durch Natriumamalgam wird diese Verb. nur wenig angegriffen, durch Benzoylchlorid und NaOH in Dibenzoylhydrazid und Acetat gespalten. Werden Stickstoffoxyde in die Lsg. des Dimethyldihydrotetrazins geleitet, so entsteht wahrscheinlich zunächst ein Dinitrosamin, welches sich aber

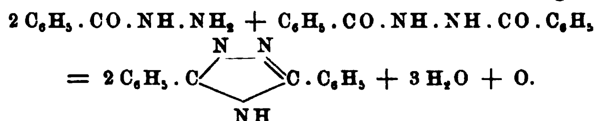
[1]) Ber. 33, 644—646. — [2]) Chem. Soc. J. 77, 1185—1191.

sofort unter Abgabe von Stickstoff zers. und so in *Dimethyltriazolnitrat*, $C_4H_8O_3N_4$, Smp. 125°, übergeht. Aus dem Nitrat wird durch Versetzen mit Natriumäthylat und dann mit HCl das *Hydrochlorid*, $C_4H_8N_3Cl$, Smp. 199°, und aus diesem durch Ag_2O *3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol* (II), $C_7H_7N_3$, Smp. 142°, $Sdp._{752}$ 258°, erhalten. Dasselbe Triazol (II) entsteht durch 4stündiges Erhitzen von Acetylhydrazin und Acetamid auf 220° und liefert die *Silberverb.* $C_4H_6N_3Ag$.

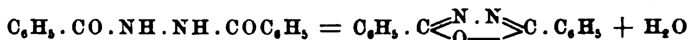




Wird Benzoylhydrazin mehrere Stunden auf 260° erhitzt, so entstehen eine ganze Reihe Prodd. In erster Phase bildet sich wahrscheinlich $\alpha\beta$-Dibenzoylhydrazin und reagiert dann weiter mit Benzoylhydrazin unter Bildung von *3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol*, $C_{14}H_{11}N_3.H_2O$, Smp. 188°, welches wasserfrei bei 192° schm., sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Diese Rk. verläuft nach der Gleichung:



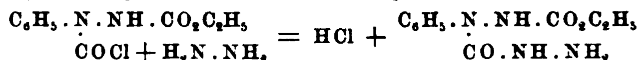
Der bei dieser Rk. abgespaltene Sauerstoff oxydiert Benzoylhydrazin zu *Benzonitril*: $2\,C_6H_5.CO.NH.NH_2 + O = 2\,C_6H_5.CN + 3\,H_2O + N_2$. Dibenzoylhydrazin verliert ferner bei der Rk. W. und liefert so *Diphenyldiazoxol*, $C_{14}H_{10}ON_2$, unl. in Alkalien und Säuren, l. in A., Smp. 140°:



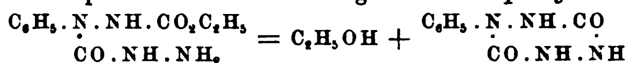
Endlich entsteht auch *sym. 3,6-Diphenyldihydrotetrazin* (III), $C_{14}H_{12}N_4$, l. in HCl, Smp. 263°, bereits von Pinner beschrieben. Das Diphenyldihydrotetrazin entsteht übrigens ausschließlich und beinahe quantitativ, wenn Benzoylhydrazin in Ggw. von Hydrazinhydrat auf 230° erhitzt wird. — Beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Dibenzoylhydrazin konnte nur Benzanilid isoliert werden. *Fro.*

III. $C_6H_5.C\langle{}^{HN\,-\,N}_{N\,-\,NH}\rangle C.C_6H_5$

M. Busch und C. Heinrichs. Umwandlung von Tetrazin- in Triazolderivate [1]). — Die vorliegende Mitteilung ist veranlaßt durch die Arbeit von Hantzsch und Silberrad [2]). Das *α-Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureäthylesters* vereinigt sich mit Hydrazin zu dem unbeständigen *Phenylcarbazidcarbonsäureäthylester:*



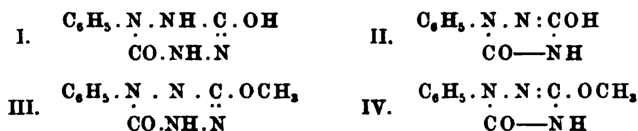
Der letztere spaltet leicht A. ab und geht in *Monophenylurazin* über:



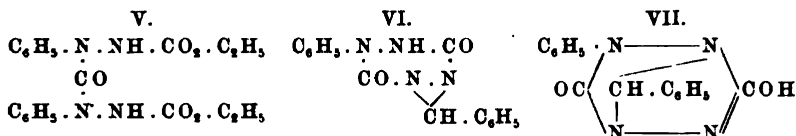
Da das Monophenylurazin sich wie eine einbasische Säure verhält, so bevorzugen Vff. für dasselbe eine tautomere Formel, und zwar Formel I,

[1]) Ber. 33, 455—463. — [2]) Daselbst, S. 58; dieser JB., S. 909.

weil der Körper keine Neigung zeigt, in eine Azoverb. überzugehen. Während das Diphenylurazin durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin übergeführt wird, verwandelt sich das Monophenylurazin mit diesem Reagens in das bereits von Pinner dargestellte *Phenylurazol* (II).



Daß in der Tat dem Monophenylurazin die Urazinformel I und nicht etwa die Formel eines Aminourazols zukommt, geht aus dem Mangel jeder basischen Eigenschaft hervor, welche auch nach der Methylierung bestehen bleibt. Auch die Methylverb. III wird durch salpetrige Säure in das entsprechende Urazol (IV) verwandelt. — Die Vorschrift von Heller zur Bereitung des *Phenylcarbazinsäureäthylesters* wird dadurch verbessert, daß die Einw. von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin in Ggw. von überschüssigem Pyridin vorgenommen wird, und die Ausbeute ferner dadurch erhöht, daß ein Überschuß von Chlorkohlensäureester vermieden wird. Bei einem Überschuß von diesem Ester entsteht nämlich mehr von dem *Phenylhydrazin-αβ-dicarbonsäureester*, $C_{12}H_{14}N_2O_4$, Smp. 58 bis 59°, von Rupe und Labbardt. Läßt man in die sd. Bzl.-Lsg. von 10 g Carbazinsäureester 20 g Phosgenlsg. einfließen, so entsteht *Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester* (V), $C_{19}H_{22}N_4O_5$, weiße Nädelchen aus Ligroin, Smp. 194°.



Wird aber eine 20%ige Lsg. von Phosgen in Bzl. bis zur heftigen Gasentw. erwärmt und dann Phenylcarbazinsäure in Bzl. zugegeben, so erhält man *Phenylcarbazinsäureester-α-carbonylchlorid* von Stern, welches sich mit Hydrazin heftig umsetzt und nach der Behandlung mit Alkali *Monophenylurazin* (I), $C_8H_8N_4O_2$, Nadeln aus W., Blättchen aus A., Smp. 244 bis 245°, liefert. Mit Alkalien liefert das Phenylurazin kristallisierende Salze, z. B. $C_8H_7N_4O_2Na + 4\,H_2O$, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Triacetylphenylurazin*, $C_{14}H_{14}N_4O_5$, Smp. 128°. Benzaldehyd vereinigt sich mit dem Phenylurazin unter Abspaltung von W. zu einer *Verb.*, $C_{15}H_{12}N_4O_2$ (VI oder VII), Smp. 175°. Durch $NaNO_2$ wird das Phenylurazin in starker Essigsäure in *Phenylurazol* (II) übergeführt. Mit Ätzkali und Jodmethyl wird das Phenylurazin zu einem *Methoxyderivat des Phenylurazins* (III), $C_9H_{10}N_4O_2$, Smp. 135 bis 136°, methyliert. Salpetrige Säure verwandelt das Methoxyphenylurazin in *Monomethylphenylurazol* (IV), $C_9H_9N_3O_2$, Smp. 182 bis 185°. Der letztgenannte Stoff hat wieder saure Eigenschaften, so daß er sogar in Na_2CO_3 wieder l. ist. *Fro.*

Diazo-, Diazoamido- und Triazanverbindungen.

A. Hantzsch. Zur Nomenklatur der Diazoverbindungen[1]). — Vf. macht Vorschläge zur Nomenklatur der Diazoverbb., um hauptsächlich die einzelnen Untergruppen möglichst einheitlich durch Namen zu bezeichnen und zu unterscheiden. Von den seither gebräuchlichen Namen für die beiden konstitutiv verschiedenen Hauptgruppen:

I. $Ar.\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}.X$ = Diazoniumsalze. II. R.N:N.R = Diazokörper,

wird der erstere beibehalten, aber der letztere fällt zugunsten der Azobezeichnung. Danach sind in Anlehnung an den Vorschlag v. Baeyers alle Verbb. von der Form Ar.N:N.R oder allgemeiner $R_1.N:N.R_2$ ohne Ausnahme als Azokörper zu bezeichnen und der Name Diazokörper nur für die ringförmig konstituierten Diazofettkörper mit der Gruppe $C\langle{N \atop N}$ zu reservieren. Ar.N:N.CN, Benzolazocyanide, bisher Diazocyanide; Ar.N:N.COOH, Benzolazocarbonsäuren, bisher Diazocarbonsäuren; Ar.N:N.OMe, Benzolazotate, bisher Diazotate; Ar.N:N.OH, Benzolazohydrate, bisher Diazobenzolhydrate usf. Die beiden stereoisomeren Unterklassen der Verbb. vom Typus Ar.N:N.R erhalten die Bezeichnung: Syn-Azokörper für ${Ar.N \atop R\;\;N}$ und Anti-Azokörper für ${Ar.N \atop N.R}$ *Kb.*

W. Schümann. Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses und der salpetrigen Säure[2]). — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung[3]) berichtet Vf. über seine Versuche, mittels Leitfähigkeitsbestimmungen die Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotierungsprozesses zu messen. Der Reaktionsgleichung $R.NH_3.Cl + HNO_2 \longrightarrow R.N_2Cl + 2\,H_2O$ entsprechend, war durch den Übergang eines sauren Systems in ein neutrales ein starker Rückgang der Leitfähigkeit zu erwarten. Zunächst wurde die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei Diazotierung verschiedener Amine verglichen, wobei die frühere Beobachtung bestätigt wurde, daß nämlich sich alle aromatischen Amine gleich leicht diazotieren. Bei ganz glatt diazotierbaren Aminen, p-Anisidin, p-Toluidin, fällt die Leitfähigkeit gleichmäßig bis zum Wert, der den einfach substituierten Diazoniumsalzen zukommt[4]). — Bei Diazoniumsalzen, die nach $RN_2.Cl + H_2O = ROH + HCl + N_2$ gespalten werden, Anilin, o-Toluidin, ψ-Cumidin, fällt die Leitfähigkeit bis zu einem Minimum, um dann wieder anzusteigen. — Die Diazoamidobildung, p-Bromanilin, α- und β-Napthylamin, geht bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, daher verläuft die Leitfähigkeitsabnahme anfangs normal, um bald einem Endwert zuzustreben. — *Leitfähigkeit und Affinitätskonstante der salpetrigen Säure.* Für $NaNO_2$ wurde bestimmt $\mu_\infty = 115{,}5$ bei 25° (Mittel), daraus berechnet sich für HNO_2 $\mu_\infty = 391{,}5$. Die von Roczkowsky und Niementowsky für $NaNO_2$ gemessenen Leitfähigkeiten sind etwas größer als die des Vfs. Die Affinitätskonstante berechnet sich aus Messungen im System $NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$ zu $K = 0{,}045$. *Kb.*

---

[1]) Ber. 33, 2556—2559. — [2]) Daselbst, S. 527—533. — [3]) Ber. 32, 1691; JB. f. 1899, S. 2433. — [4]) Ber. 28, 1739; JB. f. 1895, S. 2547.

R. Meldola und E. Wechsler. Notiz über den Ersatz einer Nitrogruppe während der Diazotierung[1]). — o-Acetanisidid liefert bei der Nitrierung zwei isomere Mononitroderivate. Das Gemisch kann weiter nitriert werden, wenn es in Eisessig gelöst und nach Zusatz von überschüssiger rauchender HNO_3 24 Stdn. in der Kälte sich selbst überlassen bleibt. Das mit W. fällbare Prod. ist *Dinitroacetanisidid*, blaßgelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 162 bis 163°. Beim kurzen Erwärmen mit alkoh. NaOH entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe das *Dinitroanisidin*, orangefarbene Nadeln aus verd. A., Smp. 186 bis 188°. Vermutlich ist das Dinitroderivat der Methyläther des 3,5-Dinitro-6-aminophenols. Die NH_2-Gruppe im *Dinitroanisidin* wird leicht auf die übliche Weise diazotiert. Am vorteilhaftesten arbeitet man in nicht zu verd. Lsgg. in Ggw. von Eisessig und fällt das *Diazosalz* mit A. und Ä. Die Verb. ist sehr stabil und kann aus heißem W. oder verd. A. umkristallisiert werden. Gelbliche Nadeln, die bei etwa 178° explodieren. Merkwürdigerweise ist nun, wie das Analysenresultat der Verb. zeigt, bei der Diazotierung eine NO_2-Gruppe eliminiert worden, was auch weiterhin durch Überführung der Verb. in Jodnitroanisol und die Azo-β-naphtolverb. festgestellt wurde. Das Diazosalz zers. sich nämlich beim Kochen mit HJ leicht unter Entw. von N und unter Bildung von *Jodnitroanisol*, $NO_2.C_6H_3J.OCH_3$, gelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 115 bis 116°. Durch Kombination des Diazosalzes mit einer alkal. Lsg. von β-Naphtol entsteht *Nitroanisolazo-β-naphtol*, $NO_2.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_6.OH$, bronzegrüne Schuppen aus Anilin, die sich zwischen 240 und 250° zers., nahezu unl. in A., mit roter Farbe in heißem Eisessig l. Die Lsg. in alkoh. NaOH ist dunkelrot und wird beim Erwärmen mit $(NH_4)_2S$ mehr violett. *Kb.*

Eug. Bamberger und Ernst Rüst. Isodiazotierung von Arylaminen[2]). — Nach einer früheren Mitteilung[3]) entsteht bei der Diazotierung des Anilins zunächst Isodiazobenzol, das sich nachträglich unter dem Einfluß von H-Ionen in das Diazoniumsalz umwandelt. In der vorliegenden Untersuchung wird festgestellt, daß aromatische Basen auch bei der alkalischen Diazotierung, d. h. bei der Behandlung mit Nitritester und Natriumäthylat in Isodiazotate übergehen: $C_6H_5NH_2 + C_5H_{11}ONO + C_2H_5ONa = C_6H_5.N_2.ONa + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH$. Normale Diazotate treten bei dieser Rk. nicht auf. Außer dem Anilin wurden analog p-Toluidin und p-Chloranilin in die Isodiazotate übergeführt. Beim p-Bromanilin und o-Toluidin wurde durch Farbenrkk. konstatiert, daß sie ebenfalls durch Amylnitrit und Äthylat isodiazotiert werden, hingegen kam beim Mesidin die Rk. nicht zustande, wahrscheinlich infolge sterischer Hemmungen, da auch auf anderem Wege das Isodiazotat dieser Base nicht erhältlich war. Die Versuche zur Umwandlung des Anilins in Diazobenzolsäure mittels Äthylnitrat und Äthylat waren ohne Erfolg, desgleichen die Versuche zur Herstellung aliphatischer Diazokohlenwasserstoffe, $R.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$, aus Methylamin oder Benzylamin mittels Amylnitrits und Äthylats. *Kb.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 77, 1172—1174. — [2]) Ber. 33, 3511—3512. — [3]) Ber. 27, 1948; JB. f. 1894, S. 2188.

A. Engler und A. Hantzsch. Diazoniumhydrate und Diazohydrate [1]). — Die „normalen Diazohydratlsgg." werden als ein Gleichgewicht zwischen den Ionen des Diazoniumhydrats und dem undissoziierten Syndiazohydrat aufgefaßt. — Zur Bestimmung der Affinitätskonstante wurden an verschiedenen substituierten Diazoniumhydraten deren Leitfähigkeiten bestimmt. Es wurde von den Diazochloriden — beim Tribromdiazoniumhydrat vom weniger explosiven Nitrat — ausgegangen und nach Vermischen mit der berechneten Menge NaOH die Leitfähigkeit für verschiedene Verdünnungen bei 0° bestimmt. Nach Abzug des Leitfähigkeitswertes für NaCl bleibt der des reinen Diazoniumhydrats. Die Leitfähigkeit stellt sich sofort beim Vermischen ein, im Gegensatz zu gewissen Ammoniumhydraten mit mehrfacher Kohlenstoff-Stickstoffbindung, die allmählich, aber vollständig in Pseudoammoniumbasen übergehen.

	K
Anisoldiazoniumhydrat, $CH_3O.C_6H_4.N_2.OH$	dem der Alkalien
Pseudocumoldiazoniumhydrat, $(CH_3)_3.C_6H_2.N_2.OH$	nahe
Parabromdiazoniumhydrat, $BrC_6H_4.N_2.OH$	0,0149
2,4-Dibromdiazoniumhydrat, $Br_2C_6H_3.N_2.OH$	0,0136
Tribromdiazoniumhydrat, $Br_3C_6H_2.N_2.OH$	0,0014
Diazoniumhydrat [2]), $C_6H_5.N_2.OH$	0,123

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man leicht den bedeutenden Einfluß der Substituenten auf die Stärke der Basen; während bei Eintritt von Methoxyl Basen, die den Alkalien in ihrer Stärke gleichkommen, entstehen, schwächt Brom den positiven Charakter ab bis zu Basen, die schwächer als NH_4OH sind. Da also Bromdiazohydrat weniger dissoziiert ist als das Diazohydrat, so wird es durch NaOH leichter in das Syndiazotat übergeführt als dieses, bei $v = 128$ und $1\,BrC_6H_4.N_2.Cl + 2^1/_2\,NaOH$ ist der Umsatz schon fast vollständig. — *Verhalten normaler und Isodiazohydrate gegen Salzsäure.* Normale Diazohydrate geben mit der berechneten Menge HCl momentan das Diazoniumchlorid, bestimmt am Bromdiazohydrat aus Leitfähigkeitsversuchen. Dagegen stellt sich bei Isodiazohydraten (primäre Nitrosamine) die Leitfähigkeit erst nach einiger Zeit konstant ein, beim p-Nitrophenylnitrosamin z. B. nach $3^1/_2$ Stdn. Auch das Nitrodiazohydrat scheint etwas Isodiazohydrat zu enthalten, wie aus Leitfähigkeitsbestimmungen hervorgeht. *Kb.*

A. Hantzsch. Über einige Syndiazotate [3]). — Vf. berichtet, daß gewisse Syndiazotate, von denen bisher nur das Na- und K-Salz der Diazosulfanilsäure in reinem Zustande bekannt geworden sind, sich leicht aus den zugehörigen Diazoniumsalzen mittels konz. Alkalien fällen lassen. Auf diese Weise wurde das Anisol- und Pseudocumol-Syndiazobenzolkalium durch Eingießen der Diazoniumsalzlsgg. in überschüssige konzentrierte KOH als weiße Niederschläge erhalten. *Syndiazoanisolkalium,*

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.N \\ \qquad\quad KO.N \end{matrix}$$

, kuppelt momentan äußerst stark, verschmiert an feuchter Luft, zers. sich in wäss. Lsg. rasch bei gewöhnlicher Temperatur, in Ggw. von Kalium dagegen haltbarer, mit konz. KOH erfährt es keine Ver-

[1]) Ber. 33, 2147—2158. — [2]) Ber. 31, 1612; JB. f. 1898, S. 2528. — [3]) Ber. 33, 2158—2161.

änderung. *Syndiazopseudocumolkalium*, $\begin{matrix}(CH_3)_3.C_6H_2.N \\ \ddot{} \\ KO.N\end{matrix}$, ist dem Anisolderivat sehr ähnlich, aber durch konz. KOH wird es beim Kochen leichter zerstört. Mit NaOH geben die genannten Diazoniumsalze keine Fällungen. Die Existenz dieser Diazotate gibt einen Beweis dafür, daß die normalen Diazotate, entgegen Bambergers Ansicht, keine Diazonium-Metallsalze sein können, sondern daß das Diazoniumhydrat durch OH-Ionen intramolekular zu dem oximähnlichen Syndiazohydrat (Pseudodiazoniumbase) umgelagert und in dieser Form als Alkalisalz fixiert wird. *Kb.*

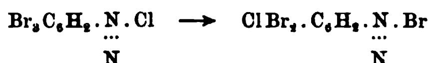
A. Engler. Antidiazonaphtalinsalze und Naphtylnitrosamin[1]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit[2]) berichtet Vf., daß die daselbst zwischen den Antidiazometallsalzen der Benzolreihe und den zugehörigen H-Verbb., den primären Nitrosaminen, erkannten Beziehungen auch für die β-Naphtalinreihe bestehen, d. h. die Antidiazotate, $\begin{matrix}R.N \\ \ddot{} \\ N.OMe\end{matrix}$, sind als neutrale bzw. kaum hydrolysierte Salze von echten Säuren, $\begin{matrix}Ar.N \\ \ddot{} \\ N.OH\end{matrix}$, abzuleiten. Die isolierbaren Wasserstoffverbb. sind indessen Nichtelektrolyte und demnach nicht die wirklichen Antidiazohydrate, sondern die ihnen isomeren Pseudosäuren, die primären Nitrosamine, R.NH.NO. — *Antidiazonaphtalinnatrium* enthält 1 Mol. Kristallwasser; das lufttrockene Salz zers. sich bald; im Vakuumexsiccator hält es sich dagegen längere Zeit; in W. löst es sich in größerer Verdünnung klar und farblos auf; in größerer Konz. dagegen wird die Lsg. bald gelb und dunkel, während die Leitfähigkeit sich nicht merklich ändert. Durch Essigsäure wird aus dem Na-Salz das *β-Naphtylnitrosamin* erhalten. In festem Zustande mit W. befeuchtet, rötet es Lackmuspapier nicht, sondern bleicht es nur; KJ-Stärkepapier wird selbst nach längerer Zeit nicht gebläut; in W. löst es sich erst in einer Verdünnung v_{1024} auf, aber diese Lsg. konnte zu Leitfähigkeitsmessungen nicht verwendet werden, da sich das feste Nitrosamin innerhalb weniger Minuten in eine kohlige, poröse Masse verwandelte. Es wurde daher eine Mischung einer $^1/_{512}$ n-Na-Salzlsg. mit $^1/_{512}$ n-HCl bei 0° gemessen. Die Verb. erwies sich, wie die sog. Isodiazohydrate der Benzolreihe, als Nichtleiter. Mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid reagiert es in benzolischer Lsg. nicht, ferner wird es in derselben Lsg. nicht durch NH_3 als Ammoniumsalz gefällt. *Kb.*

A. Hantzsch. Über die Natur der Diazohaloide[3]). — Gewisse Diazohaloide sind im festen Zustande gefärbt, während sie eine farblose, wäss. Lsg. geben. Die entsprechenden Nitrate oder Sulfate sind mit wenigen Ausnahmen farblos. Parallel mit der Färbung nimmt auch die Explosibilität zu. Erklären lassen sich diese Eigentümlichkeiten, wenn man die bei den Diazocyaniden gemachten Annahmen auch auf diese Verbb. überträgt. Die farblosen Verbb. sind echte Diazoniumhaloide, in den gefärbten sind Syndiazoverbb. anzunehmen, die beim Lösen in W. in den Diazoniumtypus übergehen. Die Substituenten, die bei den Cyaniden

[1]) Ber. 33, 2188—2190. — [2]) Ber. 32, 1703; JB. f. 1899, S. 2435. — [3]) Ber. 33, 2179—2188.

den Syntypus begünstigen, geben stärker gefärbte Diazohaloide, die auch leichter explodieren. Die Chloride sind farblos, die Bromide gelb bis orange, die Rhodanide dunkelgelb bis rot, die Jodide orange bis dunkelrot, letztere zers. sich auch am leichtesten. Auch die Chloride zeigen im festen Zustande eine geringe Zersetzlichkeit (Diazospaltung), die den Nitraten nicht zukommt, auch jene sind also zu einem geringen Bruchteil zu Synkörpern umgelagert. Die festen Diazohaloide werden als feste Lsgg. von Syndiazosalzen und Diazoniumhaloiden aufgefaßt, zwischen denen, wie in den wäss. Lsgg. der Cyanide, ein Gleichgewicht besteht. Ausgenommen sind Diazohaloide, die in Lsg. auch gefärbt sind und daher an und für sich ein farbiges Ion besitzen. — Beschrieben sind noch die zum erstenmal dargestellten Diazojodide: *Mesitylendiazojodid*, in der Kälte aus dem Chlorid mit JK-Lsg. erhalten; gelbe Nädelchen mit 6 oder 7 Moll. H_2O. Die wäss. Lsgg. sind farblos, zers. sich leicht zu Mesitol. *Pseudocumoldiazojodid*, $5\,H_2O$, wie oben erhalten; sehr leicht zersetzlich. *Anisoldiazojodid*, gelbe Nädelchen, etwas haltbarer als das vorhergehende. *Kb.*

A. Hantzsch und J. S. Smythe. Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide[1]. — Vff. haben zur Ergänzung einer früheren Untersuchung über die erwähnte Umlagerung[2] nunmehr den Einfluß der Stellung und Zahl der im Kern befindlichen Bromatome, den Einfluß der Temperatur des Lösungsmittels und der Verdünnung, sowie der Vermehrung sowohl von Cl-Ionen, als auch von H-Ionen auf die Atomwanderung quantitativ bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind folgende: Die Umlagerung erfolgt gemäß der einfachsten Gleichung:



$$Br_3C_6H_2.N(\vdots N).Cl \longrightarrow ClBr_2.C_6H_2.N(\vdots N).Br$$

innerhalb eines einzigen undissoziierten Mol. Die Monobromdiazoniumchloride erleiden überhaupt keine Umlagerung und die Dibromsalze nur dann, wenn sich die Br-Atome nicht in m-Stellung befinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Anzahl der Br-Atome sehr rasch zu. Die Anwesenheit einer Methylgruppe in o-, p- und m-Stellung verlangsamt die Umlagerung, infolgedessen erfolgt die Atomwanderung bei den Toluolsalzen träger als bei den entsprechenden Benzolsalzen. In o-Stellung zum Diazoniumstickstoff vollzieht sich die Umlagerung wesentlich rascher als in p-Stellung. Durch Temperaturerhöhung wird die Atomwanderung außerordentlich begünstigt. Der Einfluß des Lösungsmittels ist bedeutend, denn W. wirkt am meisten hemmend, hierauf Methylalkohol, Eisessig und schließlich Äthylalkohol, so daß in letzterem die Umlagerung am schnellsten vor sich geht. Mit zunehmender Verdünnung verlangsamt sich die Atomwanderung. Durch Vermehrung der Halogen- und H-Ionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwar erhöht, aber nicht erheblich. Die Versuche mit höher bromierten Diazoniumchloriden ließen sich wegen der Schwierigkeit ihrer Darst. nur teilweise durchführen, so konnte an dem Pentabromdiazoniumchlorid nur festgestellt werden, daß es beim Kochen mit A. und HCl in 2,4,6-Trichlor-

[1] Ber. 33, 505—522. — [2] Ber. 30, 2337; JB. f. 1897, S. 2667.

dibrombenzol umgewandelt wurde, was aber einerseits die Atomwanderung, andererseits nur den Austausch der o- und p-Bromatome erkennen läßt. *Kb.*

L. Rügheimer. Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin [1]). — Wird in eine verd. Lsg. von *Nitrosophenylhydrazin* [2]) in trockenem Ä. das Gas, welches beim Behandeln von As_2O_3 mit HNO_3 entsteht und eine mit KNO_2 gefüllte Röhre passierte, eingeleitet, so scheidet sich in kristallinischer Form das *Diazobenzolnitrat* ab, dessen Bildung als einfacher Oxydationsprozeß angesehen werden kann:



Kb.

A. Hantzsch. Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide [3]). — Die Theorie des Vfs. über die Diazokörper verlangt auch bei den Diazocyaniden, daß diese in drei Isomeren auftreten als Syn- und Antidiazocyanide und als Diazoniumcyanide. Die beiden ersten sind in fester Form farbig, in organischen Lösungsmitteln farbig l. und leiten den Strom in diesen Lsgg. kaum. Durch Säuren werden sie verhältnismäßig schwer zu CNH und Diazoniumsalzen gespalten. Die Diazoniumcyanide sind nur in wäss. Lsg. vorhanden, deren Ionen im Gleichgewicht mit dem ungespaltenen Diazosyncyanid sind. Diese Lsgg. sind farblos und geben leicht HCN ab. Die Wirkung der Substituenten auf die Größe der Leitfähigkeit geht der bei den normalen Diazohydratlsgg. parallel. Zu bemerken ist, daß auch in organischen Lösungsmitteln das CN der Diazocyanide durch $AgNO_3$ gefällt wird, so daß auch in diesen eine, wenn auch sehr geringe, Isomerisation und Ionisation anzunehmen ist, was der Versuch bestätigt. *Anisolsyndiazocyanid* [4]), aus Anisoldiazoniumchlorid und Cyankalium in der Kälte, orangerot, Smp. 50 bis 51°; isomerisiert sich in etwa 30 Stdn. vollständig zu *Anisolantidiazocyanid*, Smp. 122°, aus w. Ligroin braunrote Nadeln, kuppelt nicht β-Naphtol, entwickelt mit Cu-Pulver kein N_2. Die alkoh. Lsg. des norm. Cyanids ergab für v_{256} $\mu = 1{,}0$. *Anisoldiazoniumcyanid.* Die wäss. Lsg. des Syncyanids, dargestellt aus $CH_3O.C_6H_4.N_2.Cl + KCN = CH_3O.C_6H_4N_2.CN + KCl$, ergab (nach Abzug des Leitfähigkeitswertes für KCl) $\mu = 49{,}6$ bei v_{256}, während das Diazoniumchlorid $\mu = 52{,}2$ besitzt. Die Lsg. zers. sich bald zu Anticyanid und Phenol. *Pseudocumoldiazocyanide.* Das Syncyanid [5]) ist rot, die wäss. Lsg. farblos, $\mu_{512} = 50{,}6$ (das Chlorid $\mu_{512} = 54{,}8$), ist also auch fast vollständig zu Diazoniumcyanid isomerisiert und ionisiert. Die Lsg. zers. sich rasch zu HCN und Pseudocumol. Die alkoh. Lsg. leitet minimal. *2,4-Dibrombenzoldiazocyanid* ist in wäss. Lsg. wenig dissoziiert, $\mu_{512} = 5{,}0$. *Tribromdiazobenzolsyncyanid* ist fast unl. und gegen HCl fast ganz indifferent. *p-Brombenzoldiazocyanid*, $\mu_{512} = 21$, während das Chlorid $\mu_{512} = 57{,}0$; es ist also in wäss. Lsg. nur teilweise dissoziiert, die Lsg. ist daher auch intensiv gelb. *p-Chlorbenzoldiazocyanid* [6]), $\mu_{353} = 15{,}0$, ist also in wäss. Lsg. erheblich in Diazoniumcyanid umgewandelt. *Kb.*

---

[1]) Ber. 33, 1718. — [2]) Ann. Chem. 190, 92; JB. f. 1877, S. 494. — [3]) Ber. 33, 2161—2179. — [4]) Ber. 30, 2545; JB. f. 1897, S. 2672. — [5]) Ber. 30, 2544; JB. f. 1897, S. 2672. — [6]) W. B. Davidson, Diss. Würzburg 1898.

Dimiter W. Gerilowski. Über Syndiazotate aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure [1]). — Im Anschluß an frühere Arbeiten [2]) hat der Vf. die folgenden Syndiazotate dargestellt: *p-Bromdiazoniumbenzol-o-sulfonsäure*, besser als nach der üblichen Methode aus dem Ammoniumsalz der p-Bromanilin-o-sulfonsäure und Nitrit. Die Eigenschaften der p-Bromdiazosulfonsäure sprechen für die Formel $BrC_6H_3<{SO_2 \atop N:N}>O$. *Syn-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures Natrium*, aus der Bromdiazobenzolsulfonsäure unter Eiskühlung mit NaOH erhalten. Fahlgelbe Kriställchen mit 1 Mol. H_2O, färben sich am Licht rötlich; ll. in W., wl. in A.; kuppelt mit β-Naphtol; beständig in trockenem Zustande. In wäss. Lsg. schwach hydrolysiert, wie Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben. *Anti-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures Natrium*, durch Erhitzen der Lsg. des Syndiazotats; kleine Wärzchen mit A. gewaschen, nicht analysenrein; kuppelt nicht β-Naphtol. *Syn-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures Kalium*, wie das Na-Salz dargestellt; spitze Täfelchen, ll. in W., wl. in A., am Licht schwach rötlich werdend; kuppelt β-Naphtol, ist haltbar. *Anti-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures Kalium*, aus der Synsalzlsg. durch Erhitzen, dunkelgrüngelbe, harte, spitzige Prismen, ll. in W., wl. in A. *Kb.*

J. Troeger und E. Ewers. Über arylthiosulfonsaure und arylsulfinsaure Diazosalze [3]). — A. *Bisdiazodiphenylchlorid und thiosulfonsaure Salze.* Dargestellt wurden die folgenden Verbb. in neutraler wäss. Lsg. oder auch in der Diazolsg. nach Neutralisierung der überschüssigen HCl durch $NaHCO_3$: *Dithiophenylsulfonbisdiazodiphenyl*, $C_6H_5SO_2.S.N{=}N.C_6H_4.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, goldgelbe, feine Nadeln, bald zu einem amorphen Pulver zerfallend; Zersetzungsp. 129 bis 130°. *Dithio-p-tolylsulfonbisdiazodiphenyl*, goldgelb, amorph, zuweilen feine, gelbe Nadeln, zers. sich bei 147°. *Dithio-o-tolylsulfonbisdiazodiphenyl*, orangegelb, amorph, Zersetzungsp. 140°. *Dithio-β-naphtylsulfonbisdiazodiphenyl*, gelb, amorph, Zersetzungsp. 131 bis 133°. *Dithio-α-naphtylsulfonbisdiazodiphenyl*, orangerot, amorph, Zersetzungsp. etwa 125°. B. *Bisdiazoditolylchlorid und thiosulfonsaure Salze: Dithiophenylsulfonbisdiazoditolyl*, $C_6H_5.SO_2.SN{=}N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3)N{=}N.S.SO_2.C_6H_5$, gelbe, feine Nadeln, bald amorph werdend, Zersetzungsp. 132°. *Dithio-p-tolylsulfonbisdiazoditolyl*, orangegelb, zuweilen kristallinisch, Zersetzungsp. 135 bis 136°. *Dithio-o-tolylsulfonbisdiazoditolyl*, orangerot, teilweise amorph. *Dithio-α-naphtylsulfonbisdiazoditolyl*, orange bis dunkelorange, amorph, Zersetzungsp. 108°. *Dithio-β-naphtylsulfonbisdiazoditolyl*, orange bis dunkelorange, amorph, Zersetzungsp. 112°. C. *Bisdiazodiphenylchlorid und sulfinsaure Salze:* Dargestellt wurden diese Verbb., sowie die folgenden der Tolidinreihe, um sie mit den Thiosulfonderivaten zu vergleichen, da es bei der leichten Zersetzbarkeit der Thiosulfonsäuren nicht ausgeschlossen erschien, daß die erhaltenen Prodd. einfach Gemische von sulfinsauren Diazosalzen mit Schwefel darstellten. Die folgenden Verbb. sind alle goldgelb, amorph, unl. in W. *Diphenylsulfonbisdiazodiphenyl*, $C_6H_5SO_2.N{=}N.C_6H_4.C_6H_4.N{=}N.SO_2C_6H_5$. *Di-p-tolylsulfonbisdiazodiphenyl.*

[1]) Ber. **33**, 2317—2323. — [2]) Ber. **28**, 2002; JB. f. 1895, S. 2545; Ber. **29**, 1075; JB. f. 1896, S. 1895. — [3]) J. pr. Chem. [2] **62**, 369—430.

Di-o-tolylsulfonbisdiazodiphenyl, l. in Chlf., daraus fällbar durch P.Ä. *Di-x-naphtylsulfonbisdiazodiphenyl*, l. in Essigäther. *Di-β-naphtylsulfonbis-liazodiphenyl*, l. in Essigäther. *Dibromphenylsulfonbisdiazodiphenyl*, l. in Essigäther. D. *Bisdiazoditolylchlorid und sulfinsaure Salze:* Goldgelbe, ımorphe Körper, unl. in W. *Diphenylsulfonbisdiazoditolyl*, $C_6H_5SO_2.N$ $=N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N=N.SO_2C_6H_5$, Zersetzungsp. 119°. *Di-p-olylsulfonbisdiazoditolyl*, Zersetzungsp. 128°. *Di-o-tolylsulfonbisdiazo-litolyl*, Zersetzungsp. etwa 119°. *Di-α-naphtylsulfonbisdiazoditolyl*, Zer-etzungsp. etwa 130°. *Di-β-naphtylsulfonbisdiazoditolyl*, zers. sich bei twa 128°. *Dibromphenylsulfonbisdiazoditolyl*, Zersetzungsp. 128°. — *ber die Einw. von arylthiosulfonsauren Salzen auf Diazosalze primärer mine:* Darstellungsmethode wie bei den vorhergehenden Verbb. Die iazothiosulfone sind fast alle unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. und CS_2. *enzolthiosulfondiazobenzol*, $C_6H_5.N=N.S.SO_2.C_6H_5$, goldgelbe Nadeln, ersetzungsp. 75°. *p-Toluolthiosulfondiazobenzol*, hellgelbe, feine Nadeln, ersetzungsp. 88 bis 89°. *α-Naphtalinthiosulfondiazobenzol*, gelb, kri-allinisch, getrocknet zu einem amorphen Pulver zerfallend, schm. und rs. sich bei 95 bis 96°. *β-Naphtalinthiosulfondiazobenzol*, weißgelbe ättchen, Zersetzungsp. 79 bis 80°. *Benzolthiosulfon-p-diazotoluol*, $H_3.C_6H_4.N=N.S.SO_2C_6H_5$, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 80°. *·Toluolthiosulfon-p-diazotoluol*, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 93°. *Naphtalinthiosulfon-p-diazotoluol*, gelbe Nädelchen, Zersetzungsp. 115°. *Naphtalinthiosulfon-p-diazotoluol*, weiß, kristallinisch, frisch l. in W., ge-ocknet amorph, unl. in W., schm. unter Zers. bei 92°. *Benzolthiosulfon-liazotoluol*, dunkelorange, amorph, Smp. 52°, Zersetzungsp. 55°. *p-Toluol-osulfon-o-diazotoluol*, gelbbraun, amorph, schm. unter Zers. bei 79°. *Naphtalinthiosulfon-o-diazotoluol*, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 86,5°. *Naphtalinthiosulfon-o-diazotoluol*, gelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei .5°. Von den Thiosulfonaten des m-Diazoxylols sind nur beständig: *Naphtalinthiosulfon-m-diazoxylol*, $(CH_3)_2.C_6H_3.N=N.S.SO_2.C_{10}H_7$, blichweiß, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 98 bis 99°. *β-Naphtalin-osulfon-m-diazoxylol*, gelblichweiß, schm. unter Zers. bei 87 bis 88°. *nzolthiosulfondiazo-ψ-cumol*, $(CH_3)_3.C_6H_2.N=N.S.SO_2.C_6H_5$, orange-, amorph, schm. unter Zers. bei 73°. *p-Toluolthiosulfondiazo-ψ-cumol*, lgelb, amorph, schm. unter Zers. bei 87°. *α-Naphtalinthiosulfondiazo-umol*, weißgelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 90 bis 91°. *β-Naphtalin-sulfondiazo-ψ-cumol*, hellgelbe Nadeln, Zersetzungsp. 85°, gibt mit alkalischer Phenollsg. ψ-Cumolazophenol, Smp. 94°[1]). *Benzolthio-on-α-diazonaphtalin*, $C_{10}H_7N=N.S.SO_2.C_6H_5$, hellbraun, amorph, m. unter Zers. bei 90 bis 91°. *p-Toluolthiosulfon-α-diazonaphtalin*, kristallinisch, frisch l. in W., Zersetzungsp. 97°. *α-Naphtalinthio-on-α-diazonaphtalin*, braun, kristallinisch, Zersetzungsp. 108°. *β-Naph-thiosulfon-α-diazonaphtalin*, gelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei bis 102°. *Benzolthiosulfon-β-diazonaphtalin*, rotgelbe Nadeln, l. in W., getrocknet unl. in W., rotbraun, amorph, Zersetzungsp. 87°. *oluolthiosulfon-β-diazonaphtalin*, gelbe Nadeln, getrocknet amorph, in, Zersetzungsp. 104°. *α-Naphtalinthiosulfon-β-diazonaphtalin*, hell-, kristallinisch, getrocknet gelbbraun, amorph, Zersetzungsp. 115

---

[1]) Ber. 24, 2313; JB. f. 1891, S. 1058.

bis 116°. *β-Naphtalinthiosulfon-β-diazonaphtalin*, rötlichbraun, amorph, erweicht bei 55°, Zersetzungsp. 95 bis 96°, l. in w. alkalischer Phenollsg., W. fällt daraus rotes β-Naphtalinazophenol. *Benzolthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, $C_6H_4.Cl.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, schwefelgelb, amorph, Zersetzungsp. 99 bis 100°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, schwefelgelb, amorph, Zersetzungsp. 106°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, gelb, amorph, Zersetzungsp. 116°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, weiß, kristallinisch, l. in W., getrocknet unl. in W., amorph, Zersetzungsp. 113 bis 114°. Die p-Toluol-α- und -β-naphtalinthiosulfonate des m-Diazochlorbenzols sind unbeständige Verbb. *Benzolthiosulfon-m-diazochlorbenzol*, anfangs hellgelb, kristallinisch, dann orangegelb, amorph, Smp. 52 bis 53°, Zersetzungsp. 59°. Das α- und β-Naphtalinthiosulfonat des o-Diazochlorbenzols sind ölige, harzige Körper, die sich sehr bald zers. *Benzolthiosulfon-o-diazochlorbenzol*, anfangs weißgelb, kristallinisch, dann orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 87 bis 88°. *p-Toluolthiosulfon-o-diazochlorbenzol*, orangerot, amorph, Zersetzungsp. 89 bis 90°. *Benzolthiosulfon-p-diazobrombenzol*, schwefelgelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 99 bis 100°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazobrombenzol*, hellgelbe Nädelchen, schm. bei 111° unter Zers. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazobrombenzol*, gelb, amorph, Smp. 105 bis 106°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazobrombenzol*, gelb, kristallinisch, schm. bei 108 bis 109° unter Zers. *p-Toluolthiosulfon-m-diazobrombenzol*, orangerot, ölig, *α-* und *β-Naphtalinthiosulfon-m-diazobrombenzol* sind unbeständig. *Benzolthiosulfon-m-diazobrombenzol*, hellgelb, kristallinisch, trocken gelb, amorph, Smp. 60°, Zersetzungsp. 80°. *Benzolthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, $NO_2.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 113°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 116°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, hellgelb, amorph, Zersetzungsp. 58°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, hellgelb, amorph, schm. unter Zers. bei 127°. *Benzolthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, schm. unter Zers. bei 109 bis 110°. *p-Toluolthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, Zersetzungsp. 92 bis 93°. *α-Naphtalinthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, gelb, amorph, getrocknet orangerot, Zersetzungsp. 56 bis 57°. *β-Naphtalinthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, gelb, amorph, getrocknet orangegelb, Zersetzungsp. 56 bis 57°. *α-Naphtalinthiosulfon-o-diazonitrobenzol*, braunrot, wenig beständig. Die anderen Thiosulfonate des o-Diazonitrobenzols sind unbeständig. *Benzolthiosulfon-p-diazoanisol*, $CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2.C_6H_5$, hellgelbe Blättchen, Smp. 70 bis 71°, Zersetzungsp. 73°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazoanisol*, gelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 102 bis 103°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazoanisol*, gelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 100 bis 101°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazoanisol*, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 91,5°. *Benzolthiosulfon-o-diazoanisol*, orangerot bis hellbraun, zum Teil kristallinisch, schm. unter Zers. bei 73°. *p-Toluolthiosulfon-o-diazoanisol*, orangegelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 82°. *β-Naphtalinthiosulfon-o-diazoanisol*, orangegelb, amorph, schm. unter Zers. bei 95 bis 96°. *β-Naphtalinthiosulfon-o-diazoanisol*, hellgelbe Nadeln, Zersetzungsp. 92°. *Benzolthiosulfon-p-diazophenetol*, $C_2H_5.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2.C_6H_5$, orangegelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 81 bis 82°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazophenetol*, hellgelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 116°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazo-*

phenetol, gelbweiß, kristallinisch, Zersetzungsp. 121 bis 122°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazophenetol*, weiß, kristallinisch, getrocknet gelb, Zersetzungsp. 108°. *Benzolthiosulfondiazoazobenzol*, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2.C_6H_5$, schwefelgelb, amorph, schm. unter Zers. bei 120°. *p-Toluolthiosulfondiazoazobenzol*, orangegelb, amorph, schm. unter Zers. bei 114°. *α-Naphtalinthiosulfondiazoazobenzol*, orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 117,5°. *β-Naphtalinthiosulfondiazoazobenzol*, orangegelb, amorph, schm. unter Zers. bei 116,5°. Diese Verbb. reagieren mehr oder weniger leicht mit alkalischer Resorcinlsg., einige unter Abspaltung von N. Der N konnte durch Erwärmen der Verbb. mit Nitrobenzol quantitativ bestimmt werden. Die Diazoverbb. des p-Amidophenols gaben keine Fällungen mit thiosulfonsauren Salzen. p-Diazobenzolsulfonsäure ist in einer Lsg. von thiosulfonsaurem Salz l. infolge der Bildung von Diazothiosulfonbenzolsulfonsäure. Bei einigen der dargestellten Verbb. sind möglicherweise zwei Modifikationen anzunehmen, eine kristallinische, l. in W., und eine amorphe, unl. in W. *Kb.*

A. Hantzsch. Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze[1]). — Es werden die verschiedenen Gründe besprochen, die es wahrscheinlich machen, daß nur die Syndiazotate den Stickstoff abspalten und nicht die Diazoniumsalze. Diese Auffassung ergibt eine ungezwungene Erklärung für den Mechanismus der Diazospaltung unter den verschiedensten Bedingungen und für das Auftreten der verschiedenen Spaltungsprodd. — I. *Spaltung der Diazoniumhaloide durch W. und Eisessig.* 1. Hauptrk.: Bildung von Phenolen bzw. Phenolacetaten. Die Rk. ist eine solche erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Zers. ist von den Substituenten in hohem Maße beeinflußt, unabhängig von der Menge HCl. 2. Nebenrk.: Bildung von Halogenbenzolen, verläuft neben der Hauptrk. in sehr konz. Lsg. Mit Eisessig verläuft die Zers. langsamer, es überwiegt die Hauptrk., Ggw. von Na-Acetat verhindert die Nebenrk. Experimentell untersucht auf den quantitativen Verlauf der Spaltung wurden Benzoldiazoniumchlorid, p-Toluoldiazoniumchlorid, p-Bromdiazoniumchlorid, Anisoldiazoniumchlorid und Pseudocumoldiazoniumchlorid in verd. Lsg.; Benzoldiazoniumchlorid, -bromid, Pseudocumoldiazoniumchlorid und -bromid in konz. Lsg.; Benzoldiazoniumchlorid und Pseudocumoldiazoniumbromid in Ggw. von Eisessig. II. *Spaltung der Diazoniumhaloide durch A.* Es bilden sich neben Kohlenwasserstoffen auch Phenoläther, deren Menge tritt jedoch bei den Bromiden und den Verbb. mit Halogenatomen im Benzolring zurück. Untersucht wurden experimentell unter diesen Gesichtspunkten Benzoldiazoniumchlorid und Benzoldiazoniumbromid mit Methylalkohol und Äthylalkohol, p-Bromdiazoniumbromid und Tribromdiazoniumbromid mit Äthylalkohol. III. *Die Zers. der Diazoniumsalze mit Jodkalium.* Aus allen Erfahrungen kann man schließen, daß auch bei dieser Spaltung die Syndiazokörper beteiligt sind. Es findet stets neben Jodid- auch Phenolspaltung statt. Letztere tritt zurück in konz. Lsg. und bei solchen Substituenten, welche den Syndiazotypus[2]) begünstigen, z. B. Halogenen. Experimentell untersucht wurden Benzoldiazoniumsulfat, p-, o- und m-Toluoldiazoniumsulfat, p-Toluoldiazoniumchlorid,

---

[1]) Ber. **33**, 2517—2541. — [2]) Daselbst, S. 2161 u. 2179.

p-Chlordiazoniumsulfat, p-Bromdiazoniumsulfat und Tribromdiazoniumsulfat. *Kb.*

A. Hantzsch und J. W. Blagden. Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen [1]. — Nach den Ansichten der Vff. kommt die typische Diazospaltung nur den Syndiazokörpern zu, nicht den Diazoniumsalzen. Diese Auffassung läßt sich auch auf die „Sandmeyersche Rk." übertragen. Schon von Lellmann und Sandmeyer sind unbeständige, farbige Doppelsalze der Diazohaloide mit Cuprohaloiden erhalten worden, die als Syndiazoverb. [2] aufgefaßt wurden. Bilden sich bei der Sandmeyerschen Rk. stets labile Synverbb., so enthält das entstehende Halogenbenzol vorwiegend das Anion der Kupferverb.; ein glatter Umsatz ist indessen nicht möglich, sondern es ist ein Gemisch verschieden substituierter Benzole zu erwarten, was die Versuche auch bestätigten. Ziemlich indifferent gegen Cuprosalze sind die normalen Diazocyanide. Diese sind eben nicht als Diazoniumcyanide, sondern als Syncyanide aufzufassen und können daher die labilen Doppelsalze mit Cuprosalzen nicht bilden. Im Gegensatz zu den Anticyaniden spalten sie aber leicht mit Cu-Pulver N_2 ab, wohl infolge einer katalytischen Wirkung. *Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit,* $2\,C_6H_5.N_2.NO_3, Hg(NO_2)_2$, aus Diazoniumnitrat und einer konz. Lsg. von Kaliumquecksilbernitrit, ist ein hellgelbes Salz, ll. in W., Smp. 76°. Zers. sich in der Wärme in Phenol bzw. Nitrophenol, mit Cu-Pulver quantitativ in Nitrobenzol. *Diazoniumsulfat-Quecksilbernitrit* verhält sich ganz analog dem Nitrat. Kaliumkupferchlorür und Cuprocuprisulfitlsg. mit Kaliumnitrit verhalten sich, als ob sie Nitritdoppelsalze enthielten, und bilden mit Diazoniumsalzen glatt Nitrobenzole. So wurden dargestellt p-Chlornitrobenzol, p-Bromnitrobenzol, Tribromnitrobenzol, β-Nitronaphtalin, letzteres ist durch das direkte Verfahren sehr schlecht zu erhalten. Es zeigt sich auch hier, daß die NO_2-Gruppe des Cuprosalzes und nicht das Halogen des Diazoniums in den Benzolrest tritt. Die analoge Einführung von NO ist nicht gelungen, von Fluor sehr schlecht. Wird die Sandmeyersche Rk. bei tiefer Temperatur vorgenommen, so bilden sich speziell in der Pseudocumolreihe Azokörper [3]. wobei das Cupro- zu Cuprisalz oxydiert wird. Dies ist die beste Darstellungsmethode z. B. für Azopseudocumol. *Kb.*

Eug. Bamberger, Otto Schmidt und Herbert Levinstein. Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan [4]. — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung werden die Bildungsschemata für die 14 bei der Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan (Isonitromethan) erhaltenen Prodd. besprochen. 1. Die *Einw. von Isonitromethannatrium auf alkalisches Diazobenzol* verläuft recht verschieden auch bei gleichen Versuchsbedingungen. Beim Zusammengießen der Lsg. fällt ein gelbes. in Alkali unl. Prod. aus, wahrscheinlich *Phenylazoformazyl* und *Phenylformazyl* [5]. Das Filtrat, unter Eiskühlung mit H_2SO_4 fraktioniert gefällt, gibt zunächst *Nitroformazyl* [6], Smp. 152°, rote Nadeln. Weiterer Zusatz von H_2SO_4 fällt *Phenylnitroformaldehydrazon,* orangerote Blättchen aus A., Smp. 101,5 bis 102,5°, monosymmetrische Rhomboëder, Spaltbar-

[1]) Ber. 33, 2544—2556. — [2]) Ber. 28, 1751; JB. f. 1895, S. 2551. — [3]) Ann. Chem. 272, 144; JB. f. 1892, S. 1066. — [4]) Ber. 33, 2043—2061. — [5]) Ber. 27, 158; JB. f. 1894, S. 2256. — [6]) Ber. 8, 1078; JB. f. 1875, S. 701.

keit 110 (010), konz. H_2SO_4 wird rot, dann violettrot, schließlich violett und auf Zusatz von W. grünblau gefärbt. Zerfällt, leichter mit nitrosen Gasen, zu Diazobenzolnitrat, Phenol, Benzoësäure und NOOH. Synthetisch[1]) durch Nitrierung von Benzaldehydrazon erhalten. Mit W. läßt sich aus der alkoh. Mutterlauge des vorausgehenden Körpers *Nitroformaldehydrazon*[2]) gewinnen, das in zwei Isomeren auftritt. Gelbe Nadeln, Smp. 84,5, bis 85°. Aus dem wäss., H_2SO_4-sauren Filtrat vom Phenylnitroformaldehydrazon läßt sich mit Wasserdampf *Benzaldehyd* und *Phenylnitromethan* abtreiben. 2. *Einw. von alkalischem Diazobenzol auf Isonitromethannatrium.* Beim Zusammengießen der beiden Lsgg. in dünnem Strahl fällt *Phenylazodiphenylnitromethan* aus, goldgelbe Nadeln aus A., Smp. 151 bis 151,5°, wl. in W., l. in Bzl., Aceton. Synthetisch aus essigsaurer Diazoniumlsg. und Diphenylnitromethan erhältlich. Aus der Mutterlauge des Azokörpers fällt beim Durchleiten von CO_2 bei — 7° Phenylnitroformaldehydrazon aus. Wird dessen Filtrat mit H_2SO_4 versetzt, ausgeäthert und der Ätherextrakt mit Lauge und HCl behandelt, so lassen sich daraus *Phenylnitromethan, Diphenylnitromethan* und *Benzoësäure* isolieren. Aus der sauren Fraktion läßt sich eine Base gewinnen, weiße Blättchen, Smp. 145°, die in ein Nitrosamin umgewandelt werden kann, gelbe Nadeln, Smp. 70 bis 72°. Ein anderer Körper unbekannter Natur, Smp. 132 bis 133°, findet sich neben *Benzophenon* in der zurückbleibenden äth. Fraktion. *Benzophenonoxim* ist im halböligen, hellgelben Körper enthalten, der beim Ansäuern des Filtrats vom Phenylnitroformaldehydrazon ausfällt. Zum Schluß wird noch die beste Darstellungsmethode des *Nitroformazyls* und *Nitroformaldehydrazons* angegeben. Über die nähere Untersuchung beider Körper wird später berichtet. *Kb.*

G. Favrel. Einwirkung der acylierten Cyanessigsäureäthylester auf Diazobenzol- und Tetrazodiphenylchlorid[3]). — Nach einer früheren Untersuchung[4]) des Vfs. entstehen bei der Einw. der Cyanessigsäureester auf Bisdiazochloride Hydrazone. Im Anschluß hieran prüfte Vf. nun das Verhalten der acylierten Cyanessigsäureester gegen Diazo- und Bisdiazochloride. Zu diesen Versuchen dienten: Acetyl-[5]), Propionyl-[6]), Isobutyryl-[6]), Isovaleryl-[7]) und Benzoylcyanessigsäureäthylester. Bei der Einw. des Acetylesters auf Diazobenzolchlorid in Ggw. von Natriumacetat bei 15° entstanden unter Abspaltung des Acetylrestes die bereits von Haller[8]) erhaltenen α- und *β-Benzolazocyanessigsäureäthylester*, so daß die Rk. durch die Gleichung: $C_6H_5N_2.OH + (CH_3.CO)CH(CN).COOC_2H_5 = CH_3COOH + C_6H_5NH.N:C(CN).COOC_2H_5$ ausgedrückt werden kann. Ein ähnliches Resultat konstatierten Japp und Klingemann[9]) bei der Einw. von Methylacetessigsäureäthylester auf Diazobenzolchlorid. Analog dem Acetylester verhalten sich auch die anderen genannten Ester. Auch gegen Tetrazodiphenylchlorid verhalten sich diese Ester analog, nur scheinen hierbei noch sekundäre Rkk. aufzutreten, da das Diphenyl-

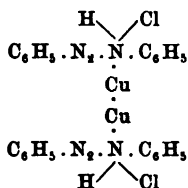
[1]) J. Grob, Dissert., Zürich 1899, S. 102. — [2]) O. Schmidt, Dissert., Bonn 1898, S. 112. — [3]) Compt. rend. 131, 190—192. — [4]) Daselbst 127, 116; JB. f. 1898, S. 2538. — [5]) Compt. rend. 95, 235; JB. f. 1882, S. 845. — [6]) Compt. rend. 106, 1083; JB. f. 1888, S. 1797. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 10, 145; JB. f. 1893, S. 955; Bull. soc. chim. [3] 15, 133; JB. f. 1896, S. 882. — [8]) Compt. rend. 106, 1171; JB. f. 1888, S. 1950; Compt. rend. 116, 714; JB. f. 1893, S. 1934. — [9]) Ber. 20, 2942; JB. f. 1887, S. 2056.

hydrazon des Cyanessigsäureäthylesters nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. *Kb.*

Erich Conrad und Edmund von Montesiczky in Wien. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Diazoverbindungen und Zuckerarten. [D. R.-P. Nr. 110767][1]). — Durch Einw. aromatischer Diazo- und Tetrazoverbb. auf alkalische Lsgg. von Zuckerarten erhält man unter Entw. von N Wolle, Seide und Baumwolle säure-, seifen- und lichtecht gelb bis braun färbende Farbstoffe, welche nicht zur Klasse der Azofarbstoffe gehören. Die Färbungen können auch auf der Faser entwickelt werden durch Tränken der Faser mit einer alkalischen Zuckerlsg. und Behandeln mit einer neutralen Diazo- oder Tetrazolsg. *Oett.*

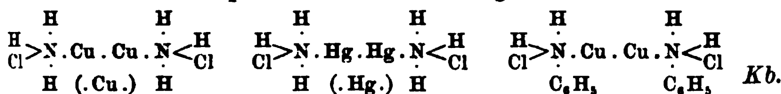
Erich Conrad und Edmund von Montesiczky in Wien. Verfahren zur Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei der Farbstoffbildung aus aromatischen Diazokörpern und Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali auftreten. [D. R.-P. Nr. 110903][2]). — Unter Einhaltung gewisser Bedingungen (geringe Alkalität, Anwendung von Diazokörpern, welche neben der Diazogruppe noch stark saure Gruppen, wie die Carbonsäure- oder Sulfosäuregruppe, enthalten) werden im Verfahren des Patents Nr. 110767[3]) hell gefärbte Zwischenprodd. erhalten, welche sich weiter mit Diazokörpern in alkalischer Lsg. zu brauchbaren Farbstoffen kondensieren lassen. So erhält man aus 1 Mol. *m-diazobenzoësaurem Na* mit 1 Mol. *Glucose* und 2 Moll. NaOH in 4 l W. ein bräunlichgelbes, in Alkalien l., in Säuren unl. Pulver, welches mit einem Überschuß irgend welcher aromatischer Disazosubstanzen unter Entw. von N in W. l. Farbstoffe bildet, welche durch Umkristallisieren gereinigt werden. *Oett.*

Louis Meunier. Über Metallverbindungen des Diazoamidobenzols[4]). — Die von Meunier und Rigot[5]) durch Einw. von Kupferpulver auf eine konz. alkoh. Lsg. von Diazoamidobenzol erhaltene *Cuproverb. des Diazoamidobenzols*, $C_6H_5.N_2.N(C_6H_5).Cu.Cu.(C_6H_5).N.N_2.C_6H_5$, kann auch durch Erhitzen einer Lsg. von Diazoamidobenzol in Bzl. mit Kupferoxydul, sowie durch Einw. einer ammoniakalischen Kupferchlorürlsg. auf die sd. alkoh. Lsg. des Diazoamidobenzols dargestellt werden. Kleine, filzige, gelb- bis rotorange gefärbte Kristalle, unl. in W., A., Ä., Ligroin, l. in Bzl., bei 270° zersetzlich, mit HNO_3 explodieren sie bei gewöhnlicher Temperatur; H_2S zers. die Verb. in Bzl.-Lsg. unter Abscheidung von Cu_2S, verd. Essigsäure und verd. HCl zers. sie unter Entw. von N; HCl-Gas wird von der Verb. in Bzl.-Lsg. fixiert unter Bildung eines *Chlorhydrats* (siehe nebenstehende Formel), das aber bei überschüssiger HCl wenig stabil ist. In reinem und beständigem Zustande scheidet sich dieses Chlorhydrat beim Erwärmen von Benzylchlorid und Diazoamidobenzol in Bzl.-Lsg. mit Kupferpulver ab. Mikroskopische, gelbe Nadeln, unl. in W., Bzl., A., Ä., Chlf., die bei 180° ohne zu schmelzen sich zers. Durch Alkali wird der Körper in Alkalichlorid und die Cuproverb. gespalten. Das Diazoamidobenzol selbst gibt in Bzl.-Lsg. mit HCl-Gas ein weißes, in Bzl. unl., wenig stabiles Chlor-



1) Patentbl. 21, 830. — 2) Daselbst, S. 904. — 3) Daselbst, S. 830. — 4) Compt. rend. 131, 50—53. — 5) Bull. soc. chim. [3] 23, 103—106.

hydrat, das an feuchter Luft sich in Phenol und Anilinchlorhydrat zers. Infolge der Ggw. des letzteren lagert es sich dann langsam in violettes Amidoazobenzolchlorhydrat um. Das *Bromhydrat* und *Jodhydrat* der *Cuproverb. des Diazoamidobenzols* wurden analog dem Chlorhydrat dargestellt. Über die Einw. des Diazoamidobenzols auf mono- und polyhalogenisierte Kohlenwasserstoffe wird später berichtet. Läßt man auf trockenes, in absolutem A. gelöstes $Cu(NO_3)_2$ eine alkoh., schwach alkalische Lsg. von Diazoamidobenzol einwirken, so bildet sich die *Cupriverb. des Diazoamidobenzols*, schwarzgrüne Nadeln, unl. in A., Ä., l. in Bzl., Smp. 170° unter Zers. Die Bzl.-Lsg. gibt mit HCl-Gas einen gelben Niederschlag. Analog den Kupferverbb. des Diazoamidobenzols legt Vf. auch den Ammoniakverbb. des Cupro-, Cupri-, Mercuro-, Mercurichlorids, sowie der Verb. des Cuprochlorids mit Anilin folgende Strukturformeln bei:



Kb.

W. Vaubel. Über die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure [1]). — Die aus Sulfanilsäure erhältliche Diazoamidoverb. tritt nach den Beobachtungen des Vfs. in zwei isomeren Formen auf, die sich durch ihre Löslichkeit und in ihrem sonstigen Verhalten voneinander unterscheiden. Durch eine geringe Temperaturerhöhung geht die schwerer l. Form in die leichter l. über, während die umgekehrte Umwandlung bis jetzt noch nicht gelang. Beide Formen geben ein basisches Ba-Salz und werden durch HCl unter N-Entw. zers. Zur Darst. der schwerer l. Form *A* wurden 40 g sulfanilsaures Na in W. gelöst, mit 50 ccm 25%iger HCl versetzt und nach Zusatz von Eis zur Hälfte diazotiert. Hierauf wurden 50 g Na-Acetat zugesetzt und die Mischung einige Zeit unter Umrühren sich selbst überlassen. Nach Bildung der Diazoamidoverb. wurden 100 g NaCl und 50 ccm HCl eingetragen, wobei sich nach längerem Rühren die Diazoamidoverb. in dicken käsigen Flocken abschied. Mit Erhöhung der Temperatur geht nach dem Schmelzen des Eises die Form *A* in die ll. Form über, indem sich die gesamte Menge wieder löst. Die Umwandlungstemperatur beträgt 10 bis 14°. Außer durch die verschiedene Löslichkeit und Umwandelbarkeit unterscheiden sich die beiden Formen noch durch ihr Verhalten beim Trocknen auf dem Wasserbade, wobei die Form *A* unter Entw. von etwas N in die Amidoazoverb. übergeht. Zur Deutung dieser Unterschiede nimmt Vf. tautomere Formen an und gibt der schwer l. Form *A* die Formel $HO_3S.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.SO_3H$, der Form *B* dagegen die Formel

$HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_4SO_3H.$



NH

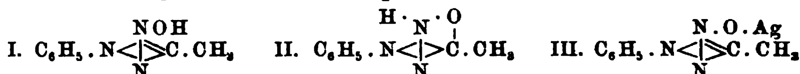
Kb.

W. Vaubel. Über das Phenyldiimid [2]). — Neben anderen Prodd. wurde bei der Reduktion des Diazoamidobenzols in alkoh.-alkalischer Lsg. mit Zn-Staub das *Phenyldiimid* erhalten, das nach dem Abdestillieren des A. und nach dem Ansäuern des alkalischen Rückstandes durch H_2SO_4 mit Wasserdampf überdestillierte. Es ist bei gewöhnlicher Tem-

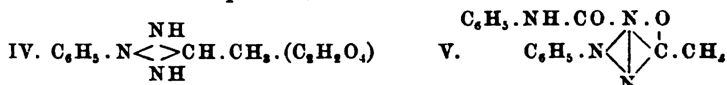
[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 762—763. — [2]) Ber. 33, 1711—1713.

peratur flüssig, schwach gelblich, riecht nach Bittermandelöl, Sdp. 162 bis 164°. Mit verd. Kalilauge bildet es keine Salze, in HCl löst es sich nicht oder nur wenig, mit H_2SO_4 gibt es eine weißliche, klebrige Verb., die sich aber bald wieder in Öl und Säure zers. In W. wl., in A., Ä., Bzl. ll., stark giftig, an der Luft beständig, beim Erhitzen oder Schlag nicht explodierend, Fehlingsche Lsg. wird nicht red. Von den beiden Konstitutionsformeln $C_6H_5N:NH$ und $C_6H_5N\vdots NH$ gibt Vf. wegen der großen Beständigkeit des Phenyldiimids gegen Oxydationsmittel der letzteren den Vorzug. *Kb.*

Hugo Voswinkel. Über Derivate des Triazans[1]. — Für das Kondensationsprod.[2] aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak, $C_8H_9N_3O$, werden die beiden tautomeren Formeln I und II aufgestellt, welche die Eigenschaften des Körpers befriedigend erklären.



Phenyläthenyloxycyklotriazansilber (III), aus der wäss. Lsg. des Na-Salzes mit $AgNO_3$, orangefarben, getrocknet hellbraunes Pulver. In Bzl. l., wird durch Ligroin gefällt, Ä. zers. es, verpufft bei 80°. *Phenyläthenyloxycyklotriazanmethyläther*, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, rötliches Öl, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Mit konz. H_2SO_4 färbt es sich intensiv, erstarrt bei — 6°, isomer dem früher beschriebenen Ä.; die Methylgruppe ist hier an Sauerstoff gebunden. *Phenylmethylcyklomethylentriazanbioxalat* (IV). Der Methyläther wurde mit $SnCl_2$ und HCl red., alkalisch gemacht, mit Ä. extrahiert. Oxalsäure fällt das wasserhelle Salz aus, ll. in W., wl. in A., Smp. 200°, HCl führt es in das schon früher beschriebene Chlorhydrat über. *Carbanilphenyläthylidenoxycyklotriazan* (V), aus Phenyläthylidenoxycyklotriazan und Phenylcyanat erhalten, orangefarbene Nädelchen, Smp. 127°, unl. in W., l. in A.



Acetylphenyläthylidenoxycyklotriazan, aus dem Phenyläthylidenoxycyklotriazan-Na- oder Ag-Salz mit Essigsäureanhydrid oder aus dem Triazan mit Acetylchlorid, goldglänzende Nadeln, Smp. 103°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., spaltet leicht die Acetylgruppe ab. *Pikrylphenyläthylidenoxycyklotriazan*, aus Pikrylchlorid und dem Na-Salz des Triazans erhalten, orangefarbene Nädelchen, ll. in Bzl., unl. in W., A., verpuffen bei 140°. *Kb.*

Azoverbindungen.

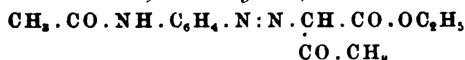
Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux. Untersuchungen über den Einfluß der Stellung verschiedener Chromophore im Molekül auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe[3]. — Verglichen wurden die Farbstoffe, die sich von den Nitro-o-toluidinen und

[1]) Ber. 33, 2793—2798. — [2]) Ber. 32, 2481 u. 2770; JB. f. 1899, S. 2261. — [3]) Ber. 33, 2497—2503.

den Chlortoluidinen durch Diazotieren und Kuppeln mit 1,4-Naphtolsulfosäure ableiten. Die Derivate der Nitrotoluidine sind fast gleich rotorange, nur das 1,2,5-Derivat ist bedeutend röter, dieses unterscheidet sich ferner noch durch seine geringe Löslichkeit und daß seine wäss. Suspension durch NaOH oder Na_2CO_3 in eine tiefviolettrote Lsg. übergeht. Die Derivate der Chlortoluidine sind rot bis orange, o-Toluidinderivate röter, m- und p-Toluidinderivate gelblicher, 1,2,4 und 1,2,5 röter als die anderen, 1,2,6 gibt den gelblichsten Farbstoff; 1,3,2 und 1,3,4 sind wl., 1,2,4, 1,3,6 und 1,4,2 am leichtesten l. o-Chlortoluidine sind röter als die entsprechenden o-NO_2-Derivate. — Die Lichtechtheit nimmt bei allen mit der Nähe der .N:N.- zur NO_2- bzw. Cl-Gruppe ab. Für das 1,2,3- und 1,2,5-Nitrotoluidin, für das 1,2,5-Chlortoluidin werden neue Darstellungsmethoden angegeben. — Bei Ausführung der Sandmeyerschen Rk. zur Darst. der Cl-Toluidine 1,2,6, 1,3,2, 1,3,4 und 1,3,6 wurden Nebenprodd. beobachtet, über die später berichtet werden soll. *Kb.*

W. Meigen und W. Normann. Über die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine [1]. — Bei der Verfolgung der von Claus und Jaeck [2] beschriebenen Bildung von a($\alpha\beta$)-Naphtazin aus β-Naphtylamin und Chlorkalk zeigte es sich, daß aus Anilinderivaten keine Azine, sondern Azoverbb. entstehen; so wurden aus den Nitroanilinen *o-Dinitroazobenzol*, Smp. 194 bis 195°, *m-Dinitroazobenzol*, Smp. 150 bis 151°, *p-Dinitroazobenzol*, Smp. 220°, ferner *m-Dinitro-p-azotoluol* erhalten. o-Nitro-p-toluidin lieferte in kleinen Mengen einen Körper, der vielleicht ein Nitrotolazin war. Dagegen gehen *β-Naphtylamin* und *(2,6)-β-Naphtylaminsulfonsäure* in *Naphtazin* bzw. *Naphtazindisulfonsäure* über. Letztere wurde aus dem Na-Salz der Sulfonsäure in wäss. Lsg. beim Versetzen mit unterchlorigsaurem Natron erhalten. Grüngelbes Pulver, in W. mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l. Die Sulfogruppen lassen sich beim Erhitzen mit Säuren nicht abspalten, wohl aber mit Zn-Staub. *α-Naphtylamin* und seine Sulfosäuren geben bei der Einw. von Hypochlorit keine kristallisierten Prodd. *Kb.*

Carl Bülow. Beitrag zur Kenntnis fettaromatischer Azo- und Disazokombinationen des Paraphenylendiamins [3]. — Zu fettaromatischen Disazokombinationen gelangt man leicht, wenn man vom *Acet-p-phenylendiamin* ausgeht. Aus dessen Diazoniumverb. mit Acetessigester erhält man Verbb., die sich leicht mit Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin zu Azopyrazolonen und Isazoxolonen kondensieren lassen. Diese Prodd., mit Alkalien oder Säuren behandelt, ergeben Verbb. mit einer p-Amidogruppe, die auf analoge Weise diazotiert und gekuppelt werden kann. Weiter sind die zahlreichen Varianten angegeben, die zu der überaus großen Zahl der Derivate dieser Klasse führen können. *(Inakt. b-Acet-p-phenylendiamin-azo)-acetessigester*,

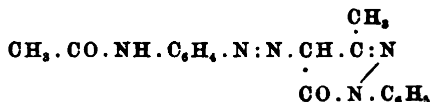


$$CH_3.CO.NH.C_6H_4.N:N.\underset{\displaystyle CO.CH_3}{CH}.CO.OC_2H_5$$

strohgelbe Nadeln, Smp. 148°, wl. in W., Ä., CS_2, ll. in A., Chlf., Eisessig. *(Inakt. b-Acet-p-phenylendiamin-azo)-acetessigsäureamid* aus der

[1]) Ber. 33, 2711—2717. — [2]) D. R.-P. Nr. 78748 (1892). — [3]) Ber. 33, 187—199.

eben beschriebenen Verb. in alkoh. Lsg. mit wäss. NH_3. Kanariengelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei 228 bis 229°, unl. in W., wl. in Bzl., Ä., ll. in Aceton. *(Inakt. b-Acet-p-phenylendiamin-azo)-acetessigsäuremethylamid*, analog der obigen dargestellt, schwefelgelb. Mit 10 Proz. NaOH gekocht erhält man eine basische Verb., die, in saurer Lsg. diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, ein substantives Violett liefert. *(Inakt. b-Acet-p-phenylendiamin-azo-4)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*,



Aus der ersten Verb. in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin erhalten, Smp. 222 bis 223°, gelbrote Nadeln, wl. in Ligroin, CS_2, l. in Ä., ll. in Bzl., Aceton. *(Akt. b-p-Phenylendiamin-azo)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, aus der vorhergehenden Verb. durch Kochen mit 10%igem NaOH, gefällt durch Einleiten von CO_2, braunrote Nadeln, Smp. 206 bis 207°, wl. in Ä., l. in A., Chlf., ll. in Aceton. Läßt sich auch in wäss. alkoh. Lsg. mit 10%igem HCl erhalten. Dargestellt wurde das Acetylderivat (siehe oben) und das Benzoylderivat. Dieses stellt orangefarbene Blättchen dar, Smp. 238°, wl. in Ä., l. in A., Aceton, ll. in Nitrobenzol. (Akt. b-p-Phenylendiamin-azo)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und HNO_2 geben eine Diazoniumverb., die sich aussalzen läßt, orangegelbe Kristalle, ll. in W., und die für analoge Verbb. charakteristische Rk. von Bülow[1]) gibt. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(4-azo-p-phenylendiaminazo-1)-acetessigester*, aus der obigen Diazoverb. mit Acetessigester, ziegelrote Kriställchen, Smp. 181 bis 182°, l. in CS_2, Bzl., Ä., ll. in Aceton. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(4-azo-p-phenylendiamin-azo-4)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, aus der zuletzt beschriebenen Verb. in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin und Eisessig erhalten, Smp. über 280°, wl. in A., l. in Aceton, Bzl., ll. in Nitrobenzol. *Kb.*

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern. [D. R.-P. Nr. 108427][2]). — Das Verfahren des Patentes Nr. 100234[3]) kann auch auf Halogenderivate, Sulfosäuren und Carbonsäuren des Nitrobenzols angewendet werden. Die Endprodd. dieser Reduktion in schwach alkalischer Lsg., die Hydrazokörper, können auf bekannte Weise in die entsprechenden substituierten Benzidine umgelagert werden. *Oett.*

Eug. Bamberger. Über die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol[4]). — Die vom Vf. dargestellten o- und p-Monooxyazoxybenzole lassen sich durch alkalische $KMnO_4$-Lsg. leicht im Sinne der folgenden Formeln oxydieren: $C_6H_5N_2O.C_6H_4OH \longrightarrow C_6H_5.N_2O.COOH \longrightarrow C_6H_5.N_2OH$, wobei also der Hydroxyl tragende Benzolkern durch H ersetzt wird unter Bildung von Isodiazotat. Weiterhin erwähnt Vf. noch eine von ihm bereits im Jahre 1897 aufgefundene Bildungsweise der Isodiazotate, welche die nahen Beziehungen zwischen Nitrosaminen und Isodiazotaten erkennen läßt. Gewisse nitrosierte Alkylaniline lassen

---

[1]) Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, S. 397. — [2]) Patentbl. 21, 354. — [3]) Daselbst 19, 906; vgl. JB. f. 1898, S. 2568. — [4]) Ber. 33, 1957—1959.

sich nämlich sehr leicht durch verd. Ätzlaugen im Sinne der Gleichung: $Ar.N{<}^{NO}_{Alk} + NaOH = Ar.N_2O.Na + Alk.OH$ hydrolytisch in Isodiazotat und A. spalten. *Kb.*

Eug. Bamberger. Notiz über die Umlagerung von Azoxybenzol[1]). — *Azoxybenzol* geht bei der Behandlung mit mäßig erwärmter, konz. H_2SO_4 in *p-Oxyazobenzol*[2]) über. Vf. fand nun, daß hierbei neben dieser p-Verb. auch geringe Mengen der o-Verb., $C_6H_4{<}^{OH}_{N_2.C_6H_5}$, entstehen, welche mit Wasserdampf abdestilliert und in Form des in kaltem A. schwer l. Cu-Salzes gereinigt werden kann. Der aus dem Cu-Salz mit HCl regenerierte Farbstoff bildet orangerote Nadeln vom Smp. 82,5 bis 83° und ist identisch mit dem aus Nitrosobenzol und NaOH erhältlichen Prod.[3]). Ausbeute aus 25 g Azoxybenzol 0,15 g o-Oxyazobenzol. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen. [D. R.-P. Nr. 111384[4]). — Durch Behandeln von p-Nitrobenzylanilin und seinen Homologen mit Ätzalkalien in der Wärme erhält man *Azoxybenzylidenanilin* bzw. dessen Homologe

$$\begin{matrix} R.N:CH.C_6H_4-N \\ R.N:CH.C_6H_4-N \end{matrix} \Big> O.$$

Die Azoxybenzylidenbasen geben durch verd. Mineralsäuren den *p-Azoxybenzaldehyd.* Die Prodd. sollen Verwendung finden zur Darst. von Farbstoffen der verschiedenen Gruppen, besonders Triphenylmethanfarbstoffen. *Oett.*

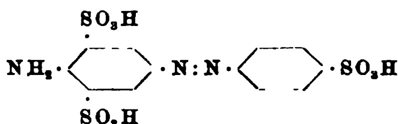
Rudolf Schenck. Erwiderung an Herrn Bakhuis Roozeboom[5]). — Vf. antwortet auf die Kritik, welche seine Versuche der Überführung der enantiotropen Modifikationen des *p-Azoxyanisols* durch Gefrierpunktserniedrigung in monotrope durch Bakhuis Roozeboom erfahren haben. In der Hauptsache handelt es sich darum, ob Vf. berechtigt war, seine Versuche als erstes Beispiel einer solchen Überführung anzuführen oder nicht. *Tr.*

A. Bistrzycki. Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff[6]). — Im Anschluß an die Mitteilung Bambergers[7]) über die auffallend schnelle Oxydation des Phenylhydroxylamins durch den Luftsauerstoff in Ggw. von Alkali berichtet Vf. über eine analoge, bereits vor 5 Jahren von ihm am *Hydrazobenzol* gemachte Beobachtung. *Kb.*

Alfred Junghahn und Max Neumann. Über Amidoazobenzoltrisulfosäure[8]). — Zur Darst. dieser Trisulfosäure wurde salzsaures Amidoazobenzol in eine 33 Proz. Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die freie Säure ist sll. in W. und A., das K-Salz dagegen ist schwer l. und bildet große, monokline, orangerote Kristalle. Durch Behandlung mit Zinnchlorür wird die Säure in Sulfanilsäure und *p-Phenylendiamindisulfosäure* gespalten. Behufs näherer Untersuchung dieser bisher unbekannten Disulfosäure sollte sie weiter abgebaut werden,

[1]) Ber. 33, 3192—3193. — [2]) Ber. 13, 525; JB. f. 1880, S. 573; Ber. 14, 2617; JB. f. 1881, S. 485. — [3]) Ber. 33, 1950. — [4]) Patentbl. 21, 894. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 564—565. — [6]) Ber. 33, 476. — [7]) Daselbst, S. 118; vgl. diesen JB., S. 985. — [8]) Ber. 33, 1366—1371.

aber die Entamidierung ließ sich nicht ausführen. Dagegen lieferte die Sulfosäure bei der Behandlung mit HNO_3 Pikrinsäure. Hieraus ergibt sich für die *Amidoazobenzoltrisulfosäure* die folgende Konstitution:



Von den Salzen der Trisulfosäure sind noch dargestellt worden: das sekundäre K-Salz, dunkelblaue Blättchen, das tertiäre Ba-Salz, gelbe Nadeln, das sekundäre Ba-Salz, stahlblaue Blättchen, und das tertiäre NH_4-Salz, gelbe Blättchen. *Diazoazobenzoltrisulfosaures Kalium*, $(N:N.SO_3).C_6H_2.(SO_3K)N_2.C_6H_4.SO_3K$, braune Nadeln, liefert beim Kochen mit A. neben Aldehyd und N ein rotes Pulver, in dem das saure *azobenzoltrisulfosaure Kalium* vermutet wird. Auch einige Farbstoffe wurden hergestellt, doch ließ sich die Trisulfosäure nur mit Phenol, β-Naphtol und mit p-Tolyl-β-naphtylamin kombinieren. Die Farbstoffe sind denen vom Echtgelb sich ableitenden sehr ähnlich. Der Trisulfosäure selbst kommt ebenfalls ein ausgesprochener Farbstoffcharakter zu, da sie Seide und Wolle echt gelb färbt. *Kb.*

S. Samelson. Über Azoverbindungen aus m-Toluidin [1]). — Aus Dimethyl-m-toluidin [2]) wurden die folgenden Farbstoffe dargestellt: *Dimethyl-m-toluidinazobenzol*, $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3)N:N.C_6H_5$, hellrote, glänzende Nadeln, Smp. 66°, unl. in W., l. in Ä., A., Bzl., Aceton mit roter Farbe. Das Pt-Salz sintert bei 200° und ist bei 280° noch nicht ganz geschmolzen. *Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfosäure*, braunes Pulver, wl. Das Ba-Salz kristallisiert in braunen, sechsseitigen Tafeln: ferner wurden dargestellt: das Ca-, Ag-, Cu-Salz. *Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol*, hellrote Nadeln, l. in A., Ä., Bzl., Smp. 121°. Dargestellt das HCl-Salz, Smp. 172°; das H_2SO_4-Salz, grünliche Nadeln, Smp. 201°; das Pt-Salz, unl. in W. *Dimethylamidoazo-m-toluol*, $C_{16}H_{19}N_3$, ziegelrote Kristalle, Smp. 73 bis 74°, l. in A., Bzl., Ä. Das Pt-Salz ist ein braunes Pulver und verkohlt bei 197°. *Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetol*, $C_{17}H_{21}ON_3$, braune Kristalle, Smp. 136 bis 137°. Das Pt-Salz ist blaugrau. *Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisol*, $C_{16}H_{19}N_3O$, rotbraune Kristalle, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Smp. 135 bis 136°. Das HCl-Salz ist blau, Smp. 164°; das H_2SO_4-Salz ist dunkelblau, Smp. 198°; das Pt-Salz ist blaugrau. *Kb.*

Ernst Täuber und Franz Walder. Über Bismarckbraun III [3]). — Im Anschluß an frühere Arbeiten [4]) wurde Bismarckbraun mit Bzl. fraktioniert extrahiert und die Menge der einzelnen Bestandteile quantitativ bestimmt. Der Hauptbestandteil ist Phenylendisazo-m-phenylendiamin, dann eine in Bzl. unl. Farbbase, weiter kommt noch Triamidobenzol in kleinen Mengen vor, den Rest bilden säureunl. und teerartige Prodd. Ein Überschuß an HCl bei der Darst. des Bismarckbrauns begünstigt Nebenrkk., rasches Zufließenlassen von Nitrit eine Nitrosierung

[1]) Ber. 33, 3479—3483. — [2]) Ber. 11, 2280; JB. f. 1878, S. 469. — [3]) Ber. 33, 2897—2899. — [4]) Ber. 30, 2111 u. 2899; JB. f. 1897, S. 2635 u. 2636.

im Kern. So findet sich im Braun stets Nitroso-m-phenylendiamin. Aus dem stets vorhandenen o-Phenylendiamin entsteht Azimidobenzol als Nebenprod. Phenylendisazo-m-phenylendiamin ist der wertvolle Teil des Brauns. Die in Bzl. unl. Base färbt auch braun, ihr Einfluß auf die Färbung ist aber wahrscheinlich ungünstig. *Kb.*

K. Auwers. Über die Konstitution der Oxyazokörper [1]). — Infolge der von Hantzsch [2]) geäußerten Ansicht über die Struktur der o- und p-Oxyazokörper als Pseudosäuren hat Vf. seine frühere kryoskopische Untersuchung [3]) der Oxyazokörper, nach der die o-Derivate als Chinonhydrazone, die p-Verbb. dagegen als Phenole zu betrachten sind, wieder aufgenommen und nach einigen Richtungen vervollständigt. Vf. hält nicht nur nach den Resultaten der kryoskopischen Bestimmungen, sondern auch wegen einer Reihe von rein chemischen Tatsachen die p-Oxyazoverbb. mit aller Bestimmtheit für Phenole und nicht für Chinonhydrazone. Kryoskopisch in p-Dibrombenzol wurden untersucht: die Phenylhydrazone vom Benzophenon, Benzil, Benzaldehyd, o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd, sowie Benzyliden-o-nitrophenylhydrazon und Benzyliden-o-anisylhydrazon, ferner Benzolazophenol, o-Nitrobenzolazophenol, o-Äthoxybenzolazophenol, Benzolazosalicylaldehyd und Benzolazo-o-nitrophenol. *Kb.*

C. Ris. Über schwefelhaltige Verbindungen aus p-Amidophenol und Oxyazobenzol [4]). — Es werden einige Versuche beschrieben, die zu neuen schwefelhaltigen Körpern führten, welche als Zwischenverbb. bei der Bildung von schwarzen Farbstoffen vom Typus des Vidalschwarz zu betrachten sind. Erhitzt man 4 Moll. *p-Amidophenol*, 2 Moll. *Oxyazobenzol* und etwa 7 Att. Schwefel auf 180 bis 190°, so tritt eine lebhafte Rk. ein unter Entw. von NH_3 und Anilin. Der Schmelze wird durch verd. HCl der neue Körper entzogen und aus dieser Lsg. durch Natriumacetat als grünlich-weißer Niederschlag gefällt. Oxydationsmittel, wie $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, erzeugen in der sauren Lsg. des Körpers einen tiefschwarzen, in NaOH mit schwarzer Farbe l. Niederschlag. Soda fällt einen im Überschuß l. Niederschlag. Die alkalischen Lsgg. färben sich an der Luft bläulich-grau; H_2O_2 fällt einen dunkelblauen Niederschlag. Die Lsg. in Na_2S ist farblos und oxydiert nur langsam an der Luft. Die gelblichgraue alkoh. Lsg. scheidet nach kurzer Zeit an der Luft einen dicken, schwarzen Niederschlag aus. Bei der Reduktion mit Zn-Staub oder Sn und HCl entwickelt sich H_2S; das Reduktionsprod. zeigt dieselben Rkk. wie das Ausgangsmaterial. Beim Erhitzen auf 200° entsteht H_2S und ein in Alkali sowie Alkalisulfid l. schwarzer Farbstoff. Beim Schmelzen mit S bildet sich ein in Säuren unl., in Alkali und Schwefelalkali l. schwarzer Farbstoff. In kristallisierter Form konnte der Körper nicht erhalten werden. Die Rk. ist allgemein anwendbar, so kann p-Amidophenol durch m-Amido-o-kresol oder p-Phenylendiamin und das Oxyazobenzol durch andere Oxyazoverbb. ersetzt werden. p-Amidophenol allein liefert bei der Schwefelschmelze ebenfalls eine derartige Zwischenverb., die aber von der beschriebenen und vom Leukothionol verschieden

[1]) Ber. 33, 1302—1315. — [2]) Ber. 32, 590 u. 3089; JB. f. 1899, S. 1471 u. 2451. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 355; JB. f. 1896, S. 49; Zeitschr. physik. Chem. 23, 449; JB. f. 1897, S. 104; Zeitschr. physik. Chem. 30, 529; JB. f. 1899, S. 53. — [4]) Ber. 33, 796—799.

ist. Die letztere Rk. ist weniger heftig und es entweicht neben wenig NH_3 sehr viel H_2S. Die salzsaure Lsg. des Körpers gibt mit Bichromat einen schwarz-violetten Niederschlag, der sich in NaOH mit dunkelblauer Farbe löst. Die Lsgg. in Alkali oder Schwefelalkali oxydieren sich an der Luft wesentlich rascher. Bei der Reduktion entwickelt sich H_2S, aber die Rkk. des Reduktionsprod. bleiben auch hier dieselben. *Kb.*

Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe[1]). IV. Mitteilung[2]). — Im Anschluß an frühere Versuche über die Bildung von Oxyazokörpern wurde die Einw. von Diazobenzolnatrium auf β-Naphtolnatrium und m-Kresolnatrium, ferner die Einw. von syndiazobenzolsulfosaurem Natrium auf m-Kresolnatrium, sowie die Kuppelung des p-Nitroisodiazobenzolnatriums mit alkalischer β-Naphtollsg. näher geprüft. *Kb.*

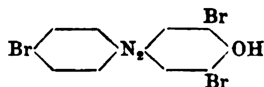
Eug. Bamberger. Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und die Synthese des o-Oxyazobenzols[3]). — Bei der Kombination von Diazobenzol mit Phenol in alkalischer oder essigsaurer Lsg. entstehen neben dem Hauptprod. p-Oxyazobenzol auch kleine Mengen von *o-Oxyazobenzol*, die mit Wasserdampf abdestilliert werden können. Das mit alkoh. Cu-Acetat erhältliche Cu-Salz ist braun, in kaltem A. sehr schwer l. und eignet sich vorzüglich zur Reinigung des Prod., da das Cu-Salz des p-Farbstoffes in A. l. ist. Durch Schütteln des Salzes mit verd. HCl und Ä. wird die freie Farbsäure[4]) erhalten, welche nach dem Verdunsten des Ä. in reinem Zustande zurückbleibt, Smp. 82,5 bis 83°. Durch Behandlung mit Zn-Staub, sd. W. und NH_4Cl-Lsg. wird es in o-Amidophenol und Anilin gespalten. Dieselbe o-Azoverb. ließ sich auch aus Nitrosobenzol und o-Anisidin darstellen. Beide vereinigen sich leicht in Eisessiglsg. zu dem *Methylester des o-Oxyazobenzols*, der mit Wasserdampf als orangerotes, zähflüssiges Öl destilliert. Durch Fraktionieren im Vakuum bei 195 bis 197° unter 14 mm Druck wird die Hauptmenge des Öles erhalten, welches nach einiger Zeit zu dicken, orangeroten Säulen erstarrt. Es kristallisiert aus verd. A. in orangeroten Nadeln vom Smp. 40 bis 41°, ll. in organischen Lösungsmitteln. Die Verseifung dieses Esters vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn derselbe mit $AlCl_3$ verrieben wird. Durch Ä. wird dem mit Sodalsg. verriebenen Reaktionsprod. das freie o-Oxyazobenzol entzogen, das nach seiner Reinigung bei 82,5 bis 83° schmolz. — Bei der Kombination des p-Diazotoluols mit Phenol wurde neben der p-Verb. in winziger Menge auch das *o-Oxyphenylazo-p-toluol* erhalten, dessen Trennung und Reinigung in derselben, oben geschilderten Weise bewirkt wurde. Es kristallisiert aus A., in dem es in der Hitze ll. ist, in dünnen, goldglänzenden Tafeln oder bronzeglänzenden Blättchen, Smp. 100 bis 100,5°, l. in verd. Ätzlaugen mit orangeroter Farbe, mit Dampf langsam flüchtig. Das in kaltem A. schwer l. Cu-Salz bildet tabakbraune Nädelchen mit grünem Oberflächenschimmer. Durch Zn-Staub, heißes W. und NH_4Cl-Lsg. wird es in o-Amidophenol und p-Toluidin gespalten. *Kb.*

---

[1]) Ber. 33, 893—905. — [2]) Ber. 30, 670 u. 2075; JB. f. 1897, S. 2622 u. 2624; Ber. 32, 355; JB. f. 1899, S. 2450. — [3]) Ber. 33, 3188—3192. — [4]) Daselbst, S. 1939.

J. T. Hewitt und W. G. Aston. Die Bromierung des Benzolazophenols [1]). — Wenn Benzolazophenol in Eisessiglsg. und in Ggw. von Natriumacetat, behufs Bindung des HBr, bromiert wird, so entsteht nicht ein Monobromderivat, sondern *Benzolazo-o-dibromphenol*, analog der Rk. zwischen p-phenolsulfosaurem Kalium und Brom. Die Bromierung ist am besten in folgender Weise auszuführen: 25 g Benzolazophenol werden mit ebensoviel geschmolzenem Na-Acetat in 250 g Eisessig gelöst, unter 10° abgekühlt und tropfenweise mit einer Lsg. von 32 g Br in 100 g Eisessig unter Umschütteln versetzt, wobei die Temperatur nicht ansteigen darf. Behufs völliger Ausscheidung des schon während der Rk. auskristallisierenden Prod. wird auf 0° abgekühlt. Ausbeute 27 g. Aus der Mutterlauge läßt sich noch eine weitere, aber weniger reine Menge gewinnen, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ ist. Das Prod. ist identisch mit dem durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit alkalischem 2,6-Dibromphenol erhaltenen und kristallisiert aus Bzl. in langen, orangefarbenen Nadeln vom Smp. 136°, korr. Benzolazodibromphenol ist ll. in Aceton, heißem Bzl., Chlf., Ä., Eisessig, unl. in P. Ä. Durch HCl wird es in benzolischer Lsg. nicht gefällt, dagegen gibt es mit konz. H_2SO_4 eine carminrote Masse, die wahrscheinlich das Sulfat ist und die mit W. die Azoverb. wieder zurückbildet. In heißer NaOH löst es sich und beim Erkalten kristallisiert das *Na-Salz* in gelben Nadeln aus, das in wäss. Lsg. mit den Lsgg. der Metallsalze Niederschläge gibt, von denen das Ba-Salz im Gegensatz zu dem Ba-Salz des Benzolazo-o-nitrophenols in heißem W. l. ist und daraus in gelben Nadeln kristallisiert. Das durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhältliche *Acetylderivat* kristallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Smp. 143°, das durch Erhitzen mit Benzoylchlorid erhältliche *Benzoylderivat* kristallisiert aus A. in orangefarbenen Blättchen vom Smp. 120°, korr. Durch Erhitzen von 3 g des Na-Salzes mit 2 g Äthylbromid und 3 g absolutem A. auf 100° entsteht der *Äthyläther*, der beim Eingießen der erkalteten Fl. in verd. NaOH als Öl ausfällt, aber alsbald erstarrt und aus verd. A. in gelblichorangefarbenen Nadeln kristallisiert, Smp. 71°, korr. Beim Erwärmen mit Aceton bleibt der Ä. unverändert. Die Ergebnisse der Untersuchung werden zugunsten der Phenolform des Benzolazophenols ausgelegt. *Kb.*

J. T. Hewitt und W. G. Aston. Die Bromierung des Benzolazophenols II [2]). — Während Benzolazophenol in Eisessiglsg. und in Ggw. von Na-Acetat bei der Einw. von Br 2 Att. Br in den Phenolkern in o-Stellung zum OH aufnimmt, liefert es in Eisessiglsg. ohne Na-Acetat bei der Behandlung mit Brom ein Tribromderivat, das *p-Brombenzolazodibromphenol*. Das gleiche Prod., wenn auch nicht so glatt, entstand bei der Behandlung des in W. suspendierten Azokörpers mit Brom, braunorangefarbene Nadeln aus Eisessig, Smp. 148°, korr., mit konz. H_2SO_4 gibt es ein dunkelrotes Sulfat. Die Konstitution der nebenstehenden Verb. wird dadurch bewiesen, daß bei der Bromierung sowohl p-Brombenzolazophenol in Ggw. von Na-Acetat und Eisessig, als auch Benzolazo-o-dibromphenol in Ggw. von konz. H_2SO_4 und



[1]) Chem. Soc. J. 77, 712—716. — [2]) Daselbst, S. 810—814.

Eisessig das gleiche Prod. liefern. Das *Acetylderivat* kristallisiert aus Chlf. in orangefarbenen Nadeln vom Smp. 167°; das *Benzoylderivat* aus A. in braunorangefarbenen Nadeln vom Smp. 129°; der *Äthyläther* aus Bzl. in goldfarbenen Nadeln vom Smp. 125°. Vff. haben nun weiter auch noch das *Tribrombenzolazophenol* dargestellt und hierzu 13,2 g Tribromanilin in 15 ccm konz. H_2SO_4 gelöst und hierauf die Lsg. mit 5 ccm H_2O versetzt. Die gut gekühlte Mischung wurde nun mit 2,8 g $NaNO_2$ diazotiert und nach 2 Stdn. auf Eis gegossen. Nach 10 Min. wurde die Lsg. zu einer Lsg. von 4 g Phenol, 40 g Na_2CO_3, 300 g H_2O bei — 1° gegeben, der erhaltene Niederschlag mit heißer, verd. KOH extrahiert, die Azoverb. aus der alkalischen Lsg. mit HCl gefällt und schließlich aus Eisessig umkristallisiert, orangefarbene Prismen vom Smp. 168,5°. Die *Acetylverb.* bildet rote Kristalle aus Eisessig, Smp. 105°; die *Benzoylverb.* orangerote, kleine Prismen aus Amylalkohol, Smp. 132°. *Kb.*

J. T. Hewitt. Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol[1]). — Das von Noelting[2]) angegebene Verfahren zur Darst. von *Benzolazo-o-nitrophenol* durch Kombination von Phenyldiazoniumsalz mit der alkalischen Lsg. von o-Nitrophenol gibt geringe Ausbeuten, und die direkte Nitrierung des Benzolazophenols in konz. H_2SO_4 führt zum p-Nitrobenzolazophenol. Vf. erhielt durch direkte Nitrierung mit verd. HNO_3 bei gemäßigter Temperatur gute Resultate. 10 g gepulvertes Benzolazophenol wurden mit einer kalten Mischung von 20 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,36 und 60 ccm H_2O gemischt, hierauf allmählich im Wasserbade auf 40° erwärmt. Nach etwa 20 Min. macht sich der Geruch von o-Nitrophenol bemerkbar, die Masse wird dicker und es beginnt eventuell Gasentw. Wenn die Masse steif geworden ist, wird mit kaltem W. verd., der unl. Teil rasch abgesaugt und gewaschen. Ausbeute 7,5 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Bzl. schm. das Prod. bei 126,5°, korr. 128,5°, hellgelbe Nadeln, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, und aus dieser Lsg. fällt auf vorsichtigen Zusatz von W. ein rotes Sulfat, das weiter durch W. in die Azoverb. verwandelt wird. Die Lsg. in Alkali oder NH_3 ist rot. Das in roten Nadeln erhaltene Na-Salz gibt mit Metallsalzlsgg. gelbe bis orangefarbene Niederschläge, von denen das Ba-Salz in W. schwer l. ist. Beim Erwärmen der Azoverb. mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das *Acetylderivat*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot O(COCH_3) \cdot NO_2$, gelbbraune Prismen aus Bzl., korr. Smp. 120,5°. Das aus Benzoylchlorid und Azoverb. beim Erwärmen erhältliche *Benzoylderivat* kristallisiert aus Bzl. in kleinen, gelben Kristallen vom Smp. 132°. Der Unterschied im Verhalten der Azoverb. gegen verd. HNO_3 und gegen HNO_3 in Ggw. von konz. H_2SO_4 wird durch die Konstitution desselben, $C_6H_5N:N \cdot C_6H_4OH$, erklärt. Phenole werden viel leichter nitriert als Benzolderivate ohne OH- oder NH_2-Gruppen. Wenn aber in Ggw. von konz. H_2SO_4 nitriert wird, so wird ein Salz der Azoverb. nitriert, dem nach Hantzsch[3]) eine Chinonformel zukommt und, Chinone werden schwerer, Amine dagegen leichter nitriert unter Bildung von o- und p-Derivaten. Das Ergebnis der Untersuchung ist schwer vereinbar mit der von Hantzsch dem freien Azophenol beigelegten chinoiden Struktur. Weiter betont Vf., daß

[1]) Chem. Soc. J. 77, 99—103. — [2]) Ber. 20, 2997; JB. f. 1887, S. 1095. — [3]) Ber. 32, 3091; JB. f. 1899, S. 2451.

die Farbe des freien Azophenols viel eher derjenigen seiner Äther und Ester als der seiner Salze mit Mineralsäuren entspricht, denen wahrscheinlich die Struktur eines Chinonhydrazons zukommt. *Kb.*

Walther Borsche. Zur Kenntnis des Benzolazosalicylaldehyds[1]). Die Darst. des *3-Benzolazo-6-oxybenzaldehyds*[2]) erfolgte durch Einw. von Chlf. auf p-Oxyazobenzol in Ggw. von NaOH, Smp. 128°. Das *Phenylhydrazon* des Aldehyds bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 198 bis 199°. Das beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. des Aldehyds mit Anilin erhältliche *Benzolazosalicylidenanilin* kristallisiert aus A. in braunen Nadeln vom Smp. 135 bis 136°. Mit Acetophenon läßt sich in Ggw. von NaOH der Aldehyd kondensieren zu *3-Benzolazo-6-oxybenzalacetophenon*, orangerote Kristallwarzen vom Smp. 187 bis 188° unter Zers. Das *Na-Salz* dieser Verb. bildet granatrote Blätter mit grünem Metallreflex, wl. in W., leichter l. in verd. A., durch CO_2 zerlegbar. Die Versuche zur Darst. dieses Körpers aus o-Oxybenzalacetophenon und Diazobenzol waren wenig befriedigend. *Kb.*

J. T. Hewitt und J. J. Fox. Nitrierung der Benzolazosalicylsäure[3]). — Im Anschluß an Hewitts Untersuchung[4]) über die Nitrierung des Benzolazophenols mit verd. HNO_3, wobei die NO_2-Gruppe in den Phenolkern, und zwar in o-Stellung zum OH eintritt, haben Vff. die Einw. von HNO_3 auf Benzolazosalicylsäure unter verschiedenen Bedingungen studiert und gefunden, daß hier die Substitution analog vor sich geht, indem bei Anwendung von verd. HNO_3 bei 65 bis 70° die NO_2-Gruppe in den Salicylrest in o-Stellung zum OH eintritt. *Benzolazo-o-nitrosalicylsäure* schm. bei 197°, der *Methylester* bei 132 bis 134°, der *Äthylester* bei 128 bis 129°. Bei der Nitrierung der in konz. H_2SO_4 gelösten Benzolazosalicylsäure wird indessen die von Meldola beschriebene *p-Nitrobenzolazosalicylsäure*[5]) erhalten, deren *Äthylester* bei 220 bis 225° schm. *Kb.*

Mario Betti. Instabile Isomere der Azoderivate des β-Naphtols[6]). — In der Einleitung werden die verschiedenen Konstitutionsformeln besprochen, welche zur Erklärung des anormalen Verhaltens des von Liebermann[7]) zuerst dargestellten Benzolazo-β-naphtols vorgeschlagen wurden. Da es jüngst gelang, von analogen Verbb. die Chinon- und die Phenolform zu isolieren[8]), so versuchte es Vf., auch die Konstitution des *Benzolazo-β-naphtols* zu erforschen. Dieses stellt, aus A. kristallisiert, rote Nadeln mit grünen Reflexen dar, Smp. 133°. Das von Denaro[9]) beschriebene Isomere vom Smp. 120°, erhalten aus der alkoh. Mutterlauge durch Fällen mit W., wurde nicht aufgefunden. $FeCl_3$, in Ä. gelöst, gibt mit einer Lsg. der Azoverb. in Bzl. eine intensiv violette Färbung, die aber in alkoh. Lsg. nicht auftritt. Es scheint, als ob in Benzollsg. der Verb. die Phenolform zukäme. In 50%iger Kalilauge erhitzt, wandelt sich die Verb. zu schwarzen Kriställchen der *Verb.* $C_{16}H_{12}N_2O$, Smp. 185°, um. Diese gehen bald in ein rotbraunes Pulver über, das bei 130° zu erweichen beginnt und bei 175° schm., l. in A.,

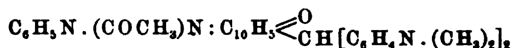
---

[1]) Ber. **33**, 1325—1328. — [2]) Ann. Chem. **251**, 174; JB. f. 1889, S. 1119. — [3]) Chem. News **82**, 276. — [4]) Chem. Soc. J. **77**, 99; s. diesen JB., S. 1620. — [5]) Chem. Soc. J. **47**, 666; JB. f. 1885, S. 1058. — [6]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 164—177. — [7]) Ber. **16**, 2860; JB. f. 1883, S. 794. — [8]) Gazz. chim. ital. **29**, II, 85; JB. f. 1899, S. 2021. — [9]) Gazz. chim. ital. **15**, 405; JB. f. 1885, S. 1070.

Bzl., Chlf. Aus diesen Lsgg. erhält man stets rote Nadeln mit dem Smp. 137°. Ligroin löst aus dem Pulver nur die roten Teile heraus, es bleibt ein schwarzer Rückstand, Smp. 185°. Die Lsg. liefert die roten Nadeln, Smp. 137°. Beim Erwärmen der schwarzen Verb. auf 195° oder beim Sublimieren wandelt sie sich vollkommen zur Verb. mit dem Smp. 136° um. — *Unterschiede der beiden Isomeren mit dem Smp. 133 bzw. 137°.* Die Färbungen mit $FeCl_3$ sind etwas verschieden, werden aber mit der Zeit identisch. Das Nitrierungsprod. ist dasselbe Dinitronaphtol, Smp. 195°. Die Bromierung in Eisessiglsg. ergab bei der Verb. mit dem Smp. 133° die *Verb.* $C_{16}H_5Br_7N_2O$, aus A. und Bzl. umkristallisiert rote Nadeln, Smp. 210 bis 215°. Die Verb. mit dem Smp. 137° ergab die *Verb.* $C_{16}H_7Br_5N_2O$, rote Kristalle, Smp. 250°. Vf. folgert daraus für die bei 137° schm. Verb. die Phenol-, für die bei 133° schm. die Chinonform. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich auch bei den folgenden Derivaten [1]). *o-Toluolazo-β-naphtol*, Smp. 132°, 50%iges KOH gibt eine schwarze *Verb.*, $C_{17}H_{14}N_2O$, die bald zerfällt, Smp. 115°. Ligroin extrahiert daraus eine rote Verb., Smp. 132°, der schwarze Rückstand schm. bei 120°. *p-Toluolazo-β-naphtol*, Smp. 134 bis 135°. Mit 50%igem KOH gekocht, erhält man eine violette Verb., die rasch rötlich wird und bei 122° schm. Ligroin läßt nur einen geringen braunen Rückstand, $C_{17}H_{14}N_2O$, Smp. 134°. Zum Schluß bemerkt der Vf., daß man die besonderen Eigenschaften der untersuchten Isomeren schwerlich durch die Annahme von Stereoisomeren, bedingt durch die doppelte Stickstoffbindung, sowohl bei der Azo- als auch bei der Hydrazoformel, noch weniger aber durch die Annahme von Polymerie erklären kann. *Kb.*

Richard Möhlau und E. Strohbach. Über J. Abels Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan und Dinitroso-β-dinaphtolmethan [2]). — Die im Jahre 1892 von J. Abel [3]) als *Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan* und *Dinitroso-β-dinaphtolmethan* beschriebenen, aus β-Dinaphtolmethan mit Benzoldiazoniumchlorid und Salpetrigsäure erhaltenen Verbb. sind nach der Untersuchung der Vff. aus der Literatur zu streichen, da sie identisch sind mit *Benzolazo-β-naphtol* und *α-Nitroso-β-naphtol.* *Kb.*

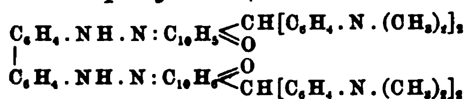
Richard Möhlau und Ernst Kegel. Über die Kondensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Paraoxyazoverbindungen [4]). — Aus dem Verhalten und den Eigenschaften der folgenden dargestellten Verbb. glauben Vff. schließen zu können, daß die Paraoxyazokörper im freien Zustande Chinonhydrazone sind. In der Einleitung sind die Gründe, die zu dieser Annahme führen, und die wichtigsten Arbeiten über diese Frage besprochen. *α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5\overset{O}{\underset{CH[C_6H_4.N.[CH_3)_2]_2}{<}}$, aus *Benzolazo-α-naphtol* und Michlers Hydrol in alkoh. Lsg., hellrote Nädelchen, Smp. 200,5°, ll. in Ä., Bzl., Eisessig, sll. in Pyridin, wl. in A., unl. in W. *Chlorhydrat*, rote Nadeln, *Pikrat*, rote Nadeln, Smp. 201°. *Acetylderivat*, dunkelgelbes Pulver, das der Formel



$$C_6H_5N.(COCH_3)N:C_{10}H_5\overset{O}{\underset{CH[C_6H_4N.(CH_3)_2]_2}{<}}$$

[1]) Ber. 19, 2482; JB. f. 1886, S. 1058. — [2]) Ber. 33, 804—807. — [3]) Ber. 25, 3477; JB. f. 1892, S. 1536. — [4]) Ber. 33, 2858—2873.

entspricht, da es bei der Reduktion Acetanilid und *p-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan* liefert. Letzteres schm. bei 109 bis 110°, ll. in Bzl., A., Ä., mit HCl geht es in das *α-Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan* [1]) über, ll. in A., Ä., Bzl. Das *Chlorhydrat* bildet asbestglänzende, tetraëdrische Kristalle. Bei der Oxydation geht die Base in *α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan* über, Smp. 152°, dunkelrote Blättchen. Das α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan kann auch durch Kondensation von α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin erhalten werden. *α-Naphtochinonphenylhydrazondiphenylmethan*, $C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5<^{O}_{CH(C_6H_5)_2}$, entsteht in essigsaurer Lsg. aus Diphenylcarbinol und Benzolazo-α-naphtol, gelbe Tafeln, Smp. 246 bis 250°, wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Aceton. *Diphenyldisazo-α-naphtol*, grünglänzende, prismatische Kristalle, Smp. 209 bis 210°, wl. in Bzl., Ä., l. in A., vereinigt sich mit Michlers Hydrol zu *Di-α-naphtochinondiphenyldihydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan*,



$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.N:C_{10}H_5<^{CH[C_6H_4.N.(CH_3)_2]_2}_{O} \\ | \\ C_6H_4.NH.N:C_{10}H_5<^{O}_{CH[C_6H_4.N.(CH_3)_2]_2} \end{array}$$

blauviolette Nadeln aus Pyridin, Smp. 164 bis 165°, wl. in A., l. in Ä., Bzl., ll. in Aceton und Pyridin. Reduktion mit Zn und HCl liefert das α-Hydronaphtochinonderivat und Benzidin. *Dianisyldisazo-α-naphtol*, braunes Pulver vom Smp. 218 bis 219°, wl. in A. und Ä., l. in Bzl., Aceton. Mit Michlers Hydrol gibt es *Di-α-naphtochinondianisyldihydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan*, dunkelrotbrauner Körper, Smp. 160°, schwer l. in Ä. und A., l. in Bzl., ll. in Pyridin. *Benzochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan* entsteht aus Oxyazobenzol und Michlers Hydrol, bräunliche Kristalle, Smp. 218°, unl. in A., schwer l. in Ä., ll. in Bzl., Pyridin. Echte p-Oxyazokörper (Oxyazobenzolmethyläther) und o-Oxyazokörper (Benzolazo-β-naphtol) wirken auf Michlers Hydrol nicht ein. *Kb.*

G. v. Georgievics. **Über die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins. I. Mitteilung** [2]). — Um den Einfluß, den die verschiedene Stellung der Sulfogruppe im Mol. bei sonst gleicher Konstitution der Farbstoffe auf ihre Farbe und die übrigen Eigenschaften ausübt, sowie um den Zusammenhang, der zwischen den Eigenschaften eines Farbstoffs und seiner Affinität zu den Gespinstfasern besteht, festzustellen, hat Vf. die sieben, nach dem Schema $C_{10}H_6(SO_3H).N:N.C_{10}H_6.OH$ zusammengesetzten Farbstoffe, die sich in ihrer Konstitution nur durch die verschiedene Stellung der SO_3H-Gruppe voneinander unterscheiden, näher studiert. Es hat sich hierbei ergeben, daß zwischen den Eigenschaften dieser Farbstoffe und der Stellung, in welcher sie die Sulfogruppe enthalten, ein sehr deutlicher Zusammenhang besteht. Zur Darst. der Farbstoffe wurde die Diazotierung der Naphtylaminsulfosäuren nach der Vorschrift von Erdmann [3]) und die Ver-

---

[1]) Ber. 32, 2151; JB. f. 1899, S. 1955. — [2]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 612—625. — [3]) Ann. Chem. 275, 213.

kuppelung der Diazoverbb. mit β-Naphtol in üblicher Weise vorgenommen. Der *Farbstoff aus 1,2-α-Naphtylaminsulfosäure* schied sich sofort in blutroten Flocken ab. Aus der Lsg. des Na-Salzes in einer Mischung von A. und verd. HCl kristallisierte die Farbsäure in Form von glitzernden, im auffallenden Lichte grün glänzenden, im durchfallenden Lichte rubinroten Nadeln aus. 100 Tle. W. lösen bei 100° 0,14 g, 100 Tle. verd. Essigsäure (0,114 g $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° 0,08 g Farbstoff. NH_3, NaOH, Eisessig verändern die wäss. Lsg. des Farbstoffs nicht. HCl, Soda fällen den Farbstoff. $FeCl_3$ ruft eine Verfärbung hervor. $K_2Cr_2O_7$ gibt eine gelbrote, kristallinische Fällung, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, wl. in Bzl., Xylol, leichter l. in Aceton, A., Amylalkohol. Der *Farbstoff aus 1,3-Naphtylaminsulfosäure* fällt als dunkle Gallerte und besitzt von den sieben Farbstoffen das geringste Kristallisationsvermögen. Dunkle, radial gruppierte Nadeln. 100 Tle. W. lösen bei 100° 0,4 bis 0,7 g, 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° 0,31 g Farbstoff. Die wäss. Lsg. gibt mit HCl eine kirschrote, mit Sodalsg. eine hellrote Fällung; durch NH_3, Eisessig wird sie nicht verändert, durch NaOH dunkler gefärbt. $FeCl_3$ färbt sehr verd. Lsgg. schwach violett, in konz. Lsgg. entsteht ein roter Niederschlag. $K_2Cr_2O_7$ veranlaßt keine Veränderung, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, unl. in Bzl., schwer l. in Xylol, Aceton, leichter l. in A., Amylalkohol. Der von Caro und Roussin im Jahre 1877 entdeckte *Farbstoff aus 1,4-Naphtylaminsulfosäure*[1]) wurde aus seiner alkoh. Lsg. mit nicht zu konz. HCl abgeschieden. 100 Tle. W. lösen bei 100° 2,6 Tle., 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° 0,9 Tle. Farbstoff. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl zunächst gelblich gefärbt, dann entsteht eine gelbe gallertige Fällung; ähnlich wirkt Soda; NH_3 und NaOH färben die Lsg. dunkler; $FeCl_3$ färbt verd. Lsgg. gelb, in konz. Lsg. entsteht ein gelber flockiger Niederschlag; $K_2Cr_2O_7$ färbt verd. Lsgg. orange; in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton unl., in Amylalkohol leichter, in A. am leichtesten l. Der *Farbstoff aus 1,5-Naphtylaminsulfosäure* ist dem vorher beschriebenen Echtrot sehr ähnlich. 100 Tle. W. lösen bei 100° 13 Tle. Farbstoff. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl oder Sodalsg. sofort gallertartig gefällt; NH_3 und NaOH färben die Lsg. dunkler, $FeCl_3$ färbt die sehr verd. gelblichrote Lsg. bläulichrot, in konz. Lsg. tritt Fällung ein, $K_2Cr_2O_7$ färbt die Lsg. gelblich und trübt dieselbe. In konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Amylalkohol kaum l., in Aceton leichter, in A. am leichtesten l. Der *Farbstoff aus 1,6-Naphtylaminsulfosäure* fällt als dunkel rotbraune, gallertige Masse aus und kristallisiert aus HCl-haltigem A. in kupferrot glänzenden Blättchen. 100 Tle. W. lösen bei 100° etwa 0,5 g, 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° etwa 0,1 g Farbstoff. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl nicht so leicht gefällt; Soda fällt beim Erwärmen den Farbstoff vollständig aus; NH_3 verändert die Lsg. nicht, NaOH färbt sie dunkler; $FeCl_3$ entfärbt sehr verdd. Lsgg., in konz. Lsg. entsteht eine Fällung; $K_2Cr_2O_7$ färbt die Lsg. schwach gelb. In konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton, Amylalkohol fast unl. Der *Farbstoff aus 1,7-Naphtylaminsulfosäure* fällt als hellroter Niederschlag aus und

[1]) Ber. **11**, 2199; JB. f. 1878, S. 488.

kristallisiert aus heißem verd. A. nach Zusatz von HCl in goldglänzenden, feinen Nadeln. Beim Kochen mit W. erleidet der Farbstoff eine Veränderung und wird in W. unl. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei dem Farbstoff aus 1,6-Säure konstatiert. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl und Sodalsg. vollständig gefällt; NH_3 und NaOH bewirken keine Veränderung; $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ geben selbst in sehr verd. Lsgg. rote Fällungen. In konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton unl. Der *Farbstoff aus 1,8-Naphtylaminsulfosäure* fällt als rotbrauner Niederschlag aus und kristallisiert aus HCl-haltigem A. in dunkelbraunen Prismen. 100 Tle. W. lösen bei 100° 0,21 g, 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° 0,17 g Farbstoff. Die wäss. Lsg. gibt mit verd. HCl und Sodalsg. rote Fällungen; NH_3 läßt unverändert; NaOH färbt die Lsg. etwas dunkler, Eisessig färbt sie rötlich, $FeCl_3$ grünlichgelb, in konz. Lsgg. entsteht eine braune Fällung; $K_2Cr_2O_7$ färbt sie etwas gelblich. In konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton, Amylalkohol sehr wl., in A. leichter l. Am Schluß ist die von E. Valenta ausgeführte spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe mitgeteilt. *Kb.*

G. v. Georgievics und L. Springer. Über das Verhalten der aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle. II. Mitteilung [1]). — Durch die Resultate der Untersuchung erachten Vff. den Beweis dafür erbracht, daß die genannten Farbstoffe in ihrer Verteilung zwischen Faser und Farbflotte dem Henryschen Gesetz gehorchen und sich daher in Farbflotte und Faser in demselben chemischen Zustande, also als freie Farbsäuren, befinden müssen. Da das Verhältnis C. Faser/C. Flotte eine, wenn auch nicht sehr genaue Konstanz aufweist, so müssen die Farbstoffe überdies in Farbbad und Faser dieselbe Konstitution besitzen. Die Schafwollfärbungen dieser Farbstoffe sind daher, entgegen der bisherigen Annahme, keine chemischen Verbb. der Farbsäuren mit dem Keratin der Wolle. Ferner ist aus den Versuchen der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption der Farbstoffe zu ersehen. Die Farbsäuren werden aus ihren wäss. Lsgg. von der Wollfaser fast gar nicht aufgenommen, die Färbung wird erst ermöglicht durch Zusatz von Essigsäure, deren eigentliche Wirkung hierbei erst später mitgeteilt werden soll. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Affinität nicht besteht, denn die am leichtesten l. Farbstoffe 1,4- und 1,5- besitzen auch die größere Affinität zur Wollfaser. Eine Beziehung zwischen der Stärke einer Farbsäure und ihrer Affinität zur Faser konnte bisher noch nicht ermittelt werden. *Kb.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azoderivaten des Orthochlor-p-nitranilins. [D. R.-P. Nr. 112281] [2]). — Die Diazoverb. des nach Patent Nr. 109189 [3]) erhältlichen o-Chlor-p-nitranilins gibt, mit Naphtol-, Naphtylamin- und Amidonaphtolsulfosäuren gekuppelt, Farbstoffe, welche sich von den bekannten analogen Derivaten des p-Nitranilins durch stark abweichende, meist blauere Nuance und große Säure- und Lichtbeständigkeit auszeichnen. *Oett.*

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 626—632. — [2]) Patentbl. 21, 991. — [3]) Daselbst, S. 523.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit Hilfe des Orthochlorparanitranilins. [D. R.-P. Nr. 114810] [1]). — Durch gelinde Reduktion der in der Patentschrift Nr. 112281 [2]) beschriebenen Azoderivate des o-Chlor-p-nitranilins mittels S-Alkalien erhält man wertvolle amidierte Farbstoffe mit blaustichiger Nuance und guter Waschechtheit. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109914] [3]). — Ein hellorange gefärbter, in W. gelb bis gelborange l. Wollfarbstoff wird erhalten durch Kuppeln von *p-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure* (aus 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin und 1 Mol. Oxalessigester) mit 1 Mol. *Diazosulfanilsäure*. Der neue Farbstoff färbt Wolle etwas grünstichiger als Tartrazin, egalisiert besser und besitzt eine größere Walk- und Kalkechtheit. Er kann auch zur Papierfärberei Verwendung finden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Resorcin. [D. R.-P. Nr. 109610] [4]). — Die in Ggw. von Mineralsäuren aus den Diazoverbb. von β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- oder $\beta_2\beta_4$-disulfosäure, Metanilsäure oder Sulfanilsäure und Resorcin dargestellten einheitlichen Monoazofarbstoffe werden mit dem Zwischenprod. aus Benzidin und Salicylsäure vereinigt. Vor den entsprechenden Farbstoffen des Patents Nr. 46501 [5]) sind die so erhaltenen Farbstoffe durch Einheitlichkeit, Farbstärke und schönere Nuancen ausgezeichnet. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung primärer Azofarbstoffe unter Verwendung der Amidobenzylsulfonsäuren. [D. R.-P. Nr. 108706] [6]). — Das Verfahren zur Darst. von *Monoazofarbstoffen* aus Diazobenzylsulfosäuren und peri-Amidonaphtol bzw. Dioxynaphtalinsulfosäuren in alkalischer Lsg. stellt eine Abänderung des durch Patent Nr. 93700 [7]) geschützten Verfahrens dar. Verwendet wurden $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\alpha_3$-disulfosäure und Chromotropsäure. Die erhaltenen Farbstoffe sind durch klare rote bis rotviolette Nuancen mit großem Egalisierungsvermögen, gute Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von basischen Diazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen. [D. R.-P. Nr. 109491] [8]). — Nach einer weiteren Ausführungsform des durch Patent Nr. 105319 [9]) geschützten Verfahrens wird *Amidophenyltrimethylammoniumbase* diazotiert, mit Amidohydrochinondimethyläther gekuppelt, neuerlich diazotiert und mit geeigneten Aminen, Phenolen usw. kombiniert. Die erhaltenen, mehr blau nuancierten Farbstoffe färben Halbwolle in saurem Bade gleichmäßig an. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten sulfurierter Azofarbstoffe des β-Naphtylamins und seiner

[1]) Patentbl. 21, 1517. — [2]) Daselbst, S. 991; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. 21, 581. — [4]) Daselbst, S. 580. — [5]) Daselbst 10, 199 (1889). — [6]) Daselbst 21, 447. — [7]) Daselbst 18, 629; vgl. JB. f. 1897, S. 2648. — [8]) Patentbl. 21, 530. — [9]) Daselbst 20, 857; vgl. JB. f. 1899, S. 2472.

Derivate. [D. R.-P. Nr. 107 498][1]). — Entgegen den Angaben von Witt und Schmitt[2]) erhält man *Triazole* in einfacherer Weise durch Oxydation sulfurierter Azofarbstoffe des β-Naphtylamins und seiner Derivate in saurer Lsg. mit PbO_2 und $KMnO_4$, in alkalischer Lsg. mit PbO_2, $K_4Fe(CN)_6$ und Chlorkalk. Die erhaltenen Oxydationsprodd. sind farblos oder schwach gelb gefärbt und sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung roter Farblacke mittels des durch Kombination von β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure und β-Naphtol erhaltenen Azofarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 112833][3]). — Durch Umsetzung des K-, Na- oder NH_4-Salzes des durch Kombination von diazotierter β_1-*Naphtylamin*-α_1-*sulfosäure* mit β-*Naphtol* erhaltenen Farbstoffs (oder auch der freien Base) in wäss. Lsg. (oder Suspension) mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder mit Metallsalzlsgg. erhält man Farblacke, die sich durch absolute Unlöslichkeit in W. auszeichnen sollen. *Oett.*

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 108546][4]). — Durch reinen Farbton und bedeutende Echtheit ausgezeichnete Farbstoffe erhält man durch gelindes Erwärmen der aus $\alpha_1\,\alpha_4$-*Diazonaphtoldisulfosäuren* und $\alpha_1\,\alpha_4$-*Naphtylaminsulfosäuren* erhaltenen Farbstoffe mit Anilin oder Toluidin. Verwendet wurden $\alpha_1\,\alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2\,\alpha_3$-, $\beta_2\,\beta_3$-, $\alpha_2\,\beta_3$-, $\alpha_2\,\beta_4$-disulfosäure. *Oett.*

E. Kohner. Zur Kenntnis des Brillantechtrots G[5]). — Durch Spaltung des Farbstoffs mit Zn-Staub in ammoniakalischer Fl. wurde eine Amidonaphtalinsulfosäure erhalten, welche durch ihre Löslichkeit und eine bis jetzt noch nicht beschriebene charakteristische Rk. mit der *1, 5-Naphtylaminosulfosäure* identifiziert werden konnte. Die genannte Rk. ist folgende: Gibt man einen Tropfen Bromwasser zur Lsg. der Säure oder ihrer Salze, so tritt eine intensiv violette Färbung ein, die sehr rasch durch Rotviolett in Kirschrot übergeht und dann ganz verblaßt. Durch Spaltung des Farbstoffs mit $SnCl_2$ und HCl wurde neben der 1,5-Säure das 1-Amido-2-naphtol erhalten. Nach diesem Ergebnis konnte der Azofarbstoff denn auch aus reiner 1,5-Naphtylaminsulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol synthetisch dargestellt werden. *Kb.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 109063][6]). — Man erhält Baumwolle ohne Beize schwarz färbende *Polyazofarbstoffe* durch Einw. der aus den Tetrazoverbb. der üblichen Diamine mit in saurer Lsg. dargestellten Monoazofarbstoffen erhaltenen Zwischenprodd. auf $\alpha_1\,\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure. Die erwähnten Monoazofarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln der Diazoverbb. des Anilins, Chloranilins, des α-Naphtylamins, der α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, des p-Nitranilins, Acetyl-p-phenylendiamins, Amidobenzols mit Amidonaphtoldisulfosäure K oder des p-Nitranilins, Chloranilins mit der Amidonaphtoldisulfosäure H. Die erhaltenen

---

[1]) Patentbl. 21, 156. — [2]) Ber. 27, 2374; vgl. JB. f. 1894, S. 1288. — [3]) Patentbl. 21, 1109. — [4]) Daselbst, S. 398. — [5]) J. pr. Chem. [2] 61, 228—232. — [6]) Patentbl. 21, 491.

Farbstoffe besitzen erhöhte Farbstärke, gute Wasch-, Wasser- und Säureechtheit. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 108634][1]). — Einfache oder gemischte, Baumwolle ohne Beizen anfärbende *Disazofarbstoffe* werden erhalten durch Kombination von Paradiaminen mit 2 Moll. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure oder mit 1 Mol. dieser Verb. und 1 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren oder umgekehrt. Verwendet wurden Benzidin, Tolidin und Dianisidin als Paradiamine, ferner die Zwischenprodd. aus 1 Mol. der genannten Paradiamine und 1 Mol. *1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure* mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphtionsäure, Bronner-Säure, Amidonaphtoldisulfosäure H, Amidonaphtolmonosulfosäure G, $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, Chromotropsäure oder umgekehrt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen schöne Nuancen und große Echtheit, sie können auf der Faser weiter diazotiert und mit Aminen, Phenolen usw. kombiniert werden und sind teilweise auch zum Färben von Halbwolle geeignet. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung violetter bis blauschwarzer substantiver Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin bzw. m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 113931][2]). — Violette bis blauschwarze Azofarbstoffe werden erhalten durch Kuppelung von *p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin* mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Amidonaphtolsulfosäure S, α-Naphtylamin, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol, Dioxynaphtalinsulfosäure R, Amidonaphtolsulfosäure E, $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure R, α_4-Naphtol-β_3-sulfosäure-β_1-azo-m-phenylendiamin, Resorcin bzw. durch Kuppelung von *p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-toluylendiamin* mit 1 Mol. Phenylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure S, α_4-Naphtol-β_3-sulfosäure-β_1-azo-m-phenylendiamin, α_4-Naphtol-β_3-sulfosäure-β_1-azo-α-naphtylamin. Die auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Bade erhaltenen Färbungen lassen sich durch Diazoverbb. entwickeln, wodurch eine Steigerung der Farbtiefe und eine bedeutende Steigerung der Echtheitseigenschaften erreicht wird. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Disazofarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 107731][3]). — Im Verfahren des Patents Nr. 105349[4]) werden die aus Benzidin bzw. Toluidin und m-Phenylendiamindisulfosäure erhaltenen Zwischenkörper durch die im Patent Nr. 41095[5]) beschriebenen Zwischenprodd. aus *Benzidin* und *β_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure* ersetzt und mit Nitro-m-diaminen kombiniert. Ausgeführt wurde das Verfahren mit Nitro-m-phenylendiamin und Nitro-m-toluylendiamin. Die erhaltenen ll. Farbstoffe haben die Nuance des Pyraminorange R. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen mittels Nitro-m-

---

[1]) Patentbl. 21, 399. — [2]) Daselbst, S. 1133. — [3]) Daselbst, S. 227. — [4]) Daselbst 20, 880; vgl. JB. f. 1899, S. 2472. — [5]) Patentbl. 8, 787.

phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 111453][1]). — Man erhält ungebeizte Baumwolle in satten bordeauxroten Tönen anfärbende, durch hervorragende Lichtechtheit, Säureechtheit, außerordentliche Ausgiebigkeit und Deckkraft ausgezeichnete Farbstoffe, wenn man im Verfahren des Patents Nr. 107731[2]) Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin statt mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. *Benzidin* und 1 Mol. *β_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure* kombiniert. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108215][3]). — Ein schwarzer, Baumwolle ohne Beizen färbender *Azofarbstoff* wird erhalten durch Einw. von 2 Moll. *m-Toluylendiamin* auf das aus Tetrazoditolyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure erhaltene und nochmals diazotierte Zwischenprod. Der neue Farbstoff zeichnet sich durch seine Ergiebigkeit und Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien und Luft aus. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe*, D. R.-P. Nr. 111744[4]), kann statt des Tetrazoditolyls Tetrazodiphenyl oder Tetrazodianisol zur Anwendung gelangen. Durch seine besondere Säureechtheit ausgezeichnet, eignet sich der Farbstoff für die Zwecke der Halbwollfärberei, wobei häufig ein Nachfärben der Wolle in saurem Bade notwendig ist. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 112218[5]), kann das m-Toluylendiamin des Hauptpatents ersetzt werden durch m-Phenylendiamin und Resorcin, die erhaltenen Farbstoffe besitzen eine etwas grauere Nuance, sonst aber dieselben wertvollen Eigenschaften. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 109424][6]). — Der aus 2 Moll. diazotiertem p-Nitranilin bzw. p-Amidoacetanilid und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure erhaltene Diazofarbstoff wird red. oder entacetyliert, der so erhaltene Tetraamidodisazofarbstoff tetrazotiert und mit 2 Moll. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin kombiniert. Man kann auch den tetrazotierten Tetraamidodisazofarbstoff mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolmonosulfosäure G zu einem Zwischenprod. verbinden und dieses mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α-Naphtylamin, $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin kombinieren. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen solchen von ähnlicher Zus. gegenüber eine bedeutende Nuancenverschiebung nach Grün, sowie eine größere Lichtechtheit. *Oett.*

Levinstein Limited in Manchester. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 115990][7]). — Man erhält wertvolle, Wolle im neutralen Bade, ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade tiefschwarz färbende Farbstoffe, wenn man die durch Kuppelung der Amidonaphtalinsulfosäure mit weiter diazotierbaren Amidonaphtolsulfosäuren gebildeten Amidoazo-

[1]) Patentbl. 21, 874. — [2]) Daselbst, S. 227; vgl. vorangehendes Referat. — [3]) Patentbl. 21, 277. — [4]) Daselbst, S. 905. — [5]) Daselbst, S. 991; vgl. vorangehendes Referat. — [6]) Patentbl. 21, 530. — [7]) Daselbst, S. 1565.

farbstoffe nochmals diazotiert bzw. tetrazotiert und die so erhaltenen Diazo- bzw. Tetrazokörper mit geeigneten Farbstoff bildenden Komponenten kombiniert. *Oett.*

St. Schimansky. Über die Ursache der Farbenänderung des Kongorots durch Säuren [1]). — *Kongorot* wird bekanntlich blau durch Säuren. Entgegen der bisherigen Annahme, daß dies die Farbe der freien Farbsäure sei, konstatiert Vf., daß die freie Farbsäure braunrot und in W. l. ist. Dieselbe wird erhalten, wenn die Farbstofflsg. mit HCl gefällt und so lange mit W. gewaschen wird, bis das anfangs farblose Filtrat sich rosa färbt. Der Niederschlag ist nun braunrot geworden und in reinem W. mit braunroter Farbe l. Der blaue Niederschlag ist eine lockere Verb. des Farbstoffs mit HCl, die beim Waschen mit W. allmählich zers. wird. *Kb.*

Kalle u. Co. in Biebrich am Rh. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure. [D. R.-P. Nr. 112914] [2]). — Höchst wertvolle substantive Baumwollfarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln der Tetrazoverb. der *p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure* mit 2 Moll. einer Naphtolmono- oder Amidonaphtolsulfosäure, mit 1 Mol. einer Naphtolmononaphtylamin- und 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure, mit 1 Mol. eines unsulfierten Phenols und 1 Mol. einer Oxycarbonsäure, mit 1 Mol. einer Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. eines unsulfierten Amins oder Diamins, weiter durch Weiterdiazotieren des Zwischenprod. aus der Tetrazoverb. der p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure und 1 Mol. eines weiter diazotierbaren Amins oder Amidophenols bzw. deren Monosulfosäuren und Kombinieren der erhaltenen Tetrazoverb. mit 2 Moll. Amidonaphtolmonosulfosäure, m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin oder je 1 Mol. dieser Komponenten. Die erhaltenen Dis- und Polyazofarbstoffe sind sehr wasch- und seifenecht und geben beim Nachbehandeln mit Chromsalzen auf der Faser waschechte Nuancen. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 106725] [3]). — Ersetzt man im Verfahren des Patents Nr. 101274 [4]) die p-Amidodiphenylaminsulfosäuren durch *Amidophenyl-β-naphtylaminsulfosäuren* und verwendet man als endständige Komponenten Naphtolsulfosäuren, so erhält man eine neue Reihe schwarzer, die Wolle im sauren Bade färbender Disazofarbstoffe von hohem Werte. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikraminsäure. [D. R.-P. Nr. 110711] [5]). — Auxochromreiche primäre Disazofarbstoffe werden erhalten durch Einw. der Diazoverbb. von Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, Amidoazobenzol, p-Nitranilin, Chloranilin oder o-Toluidinsulfosäure auf den aus diazotierter *Pikraminsäure* und *peri-Amidonaphtoldisulfosäure* K in Ggw. von Mineralsäure hergestellten Monoazofarbstoff in saurer oder alkalischer

[1]) Mitt. Techn. Gewerb.-Mus. Wien 1900, S. 39—40; Ref. Chem. Centr. 71, I, 423. — [2]) Patentbl. 21, 1108. — [3]) Daselbst, S. 61. — [4]) Daselbst 20, 82; vgl. JB. f. 1899, S. 2474. — [5]) Patentbl. 21, 796.

Lsg. Man kann auch auf die aus der peri-Amidonaphtoldisulfosäure K und einer der genannten Diazoverbb. in Ggw. von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoffe entweder in saurer oder alkalischer Lsg. 1 Mol. diazotierter Pikraminsäure einwirken lassen. Statt der Pikraminsäure können auch *Amidonitrophenolsulfosäuren* in Anwendung kommen. Die Farbstoffe färben Wolle grün bis grünschwarz. Durch Nachbehandeln mit Chromsalzen wird die Echtheit der Färbungen bedeutend erhöht. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. [D. R.-P. Nr. 112280][1]). — Man erhält schwarze Monoazofarbstoffe für Wolle durch Kuppeln von diazotierter *Pikraminsäure* mit folgenden $\alpha_1 \alpha_4$-*Amidonaphtolsulfosäuren*: Amidonaphtolsulfosäure-$\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$, -$\alpha_1 \alpha_4 \alpha_3$, -$\alpha_1 \alpha_4 \beta_3$, Amidonaphtoldisulfosäure-$\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \alpha_3$, -$\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$, -$\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_3$. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pikraminsäure. [D. R.-P. Nr. 112819][2]). — Durch Vereinigung von diazotierter *Pikraminsäure* mit m-Diaminen (m-Phenylen- bzw. m-Toluylendiamin) erhält man sehr licht- und walkechte Farbstoffe, welche auf chromgebeizter Wolle satte braune Färbungen von lebhafter Übersicht erzeugen. Das Na-Salz des aus m-Toluylendiamin erhaltenen Farbstoffs ist ll. in heißem W., sehr wenig in kaltem; die Lsg. ist rotgelb, wird auf Zusatz von Soda heller und stumpfer, auf Zusatz von Essigsäure blauviolett (in konz. Farblsg. findet Fällung des Farbstoffs statt). Konz. H_2SO_4 löst leicht mit gelbroter Farbe, die durch Zusatz von viel W. schmutzig gelb und trübe wird. In verd. H_2SO_4 ist der Farbstoff nur sehr wl. mit hellgelbbrauner Farbe. Der durch Verwendung von m-Phenylendiamin erhaltene Farbstoff hat übereinstimmende Eigenschaften. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenziehender sekundärer Disazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 113241][3]). — Schwarze, beizenziehende, beim nachträglichen Chromieren auf der Faser sehr kräftige tiefschwarze Nuancen von völliger Wasch- und Lichtechtheit liefernde Wollfarbstoffe werden erhalten durch Kombinieren von diazotierter *Pikraminsäure* mit 1 Mol. α_1-*Naphtylamin*-β_3- oder β_4-*monosulfosäure* bzw. einem Gemische dieser beiden Säuren und Kuppeln der so dargestellten Amidoazoverb. nach vorausgegangener Diazotierung mit β-Naphtol. *Oett.*

Farbwerk Griesheim a. M. Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffs aus β-Oxynaphtoësäure. [D. R.-P. Nr. 111330][4]). — Man erhält einen wertvollen schwarzen Monoazofarbstoff durch Kombination von diazotierter *Pikraminsäure* mit β-*Oxynaphtoësäure* (Smp. 216°). *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 114906][5]). — Durch Kuppeln der Diazoverb. des Primulins mit $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3 (bzw. α_2)-monosulfosäure erhält man Disazofarbstoffe, welche je nach der Art

[1]) Patentbl. 21, 991. — [2]) Daselbst, S. 1108. — [3]) Daselbst, S. 1109. — [4]) Daselbst, S. 726. — [5]) Daselbst, S. 1517.

und Menge des zur Kombination verwendeten Materials grüne bis grünschwarze und blaue bis tiefschwarze Färbungen liefern, die durch Reib-, Seifen-, Säure- und Chlorechtheit ausgezeichnet sind. Die erhaltenen Farbstoffe können nicht nur zur Hervorbringung schöner echter Färbungen auf Wolle außerhalb der Faser, sondern auch auf Baumwolle auf der Faser verwendet werden. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer Dis- bzw. Trisazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 114976][1]). — Verwendet man im Verfahren des Patents Nr. 91855[2]) statt der Diazoverbb. der Sulfanilsäure und des α-Naphtylamins diejenigen des Anilins und der Naphtionsäure, so erhält man Farbstoffe mit im übrigen gleich guten Eigenschaften, aber von bedeutend erhöhter Lichtechtheit. Statt des Anilins kann man auch andere der im Patent Nr. 91855 genannten Basen verwenden. Besondere Erhöhung der Lichtechtheit bewirken o-Nitranilin und o-Nitranilin-p-sulfosäure als Komponenten. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung der γ-Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 110085][3]). — Man kombiniert die Tetrazokörper der Zwischenprodd. aus 1 Mol. p-Diamidodiphenylamin bzw. 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure mit 2 Moll. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure oder Resorcin. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen ähnliche Eigenschaften wie die im Patent Nr. 64398[4]) beschriebenen analogen Kombinationen und zeichnen sich durch eine große Intensität aus. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen, welche sich von $\beta_1 \beta_2$-Diazonaphtolsulfosäure ableiten. [D. R.-P. Nr. 109932][5]). — Die Azofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$-*Diazonaphtolsulfosäure* geben beim Behandeln ihrer im sauren Bade hergestellten Färbungen auf Wolle mit Bichromaten schwarze bis dunkelgrüne Färbungen. Als zweite Komponente können die Azofarbstoffe β-Naphtylamin, Naphtionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin. 2,8-Dioxynaphtalinsulfosäure, 1,7-, 1,8-, 1,5-Amidonaphtol, eine Reihe von Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren, 1,8-Naphtylendiaminsulfosäuren usw. enthalten. Beim Chromieren erfolgt ein auffälliger Farbenumschlag, z. B. von Rot, Orange und Violett in Schwarz. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 113785][6]). — Durch Vereinigung von 1 Mol. der Tetrazoverb. eines p-Diamins mit 1 Mol. eines Monoazofarbstoffs der Konstitution Amidonaphtolsulfosäure I—N=N—Amidonaphtolsulfosäure II und weitere direkte bzw. nach nochmaliger Diazotierung erfolgende Kuppelung mit m-Phenylendiamin oder m-Phenylentoluidin erhält man Baumwolle direkt schwarz färbende Polyazofarbstoffe. Als p-Diamine können Verwendung finden: p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin oder Dianisidin, als

---

[1]) Patentbl. **21**, 1517. — [2]) Daselbst **18**, 289 (1897). — [3]) Daselbst **21**, 581. — [4]) Daselbst **13**, 798 (1892). — [5]) Daselbst **21**, 626. — [6]) Daselbst, S. 1122.

Amidonaphtolsulfosäuren: $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1 \alpha_2$-disulfosäure. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 110619][1]. — *Beizenfärbende schwarze Disazofarbstoffe* aus *$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure* werden nach dem Verfahren des Patents Nr. 91855[2] durch Verwendung von Chlor-, Nitro- bzw. Chlornitroderivaten des o-Amidophenols als Komponenten erhalten. Die so erhaltenen Farbstoffe sind sehr ergiebig neben anderen wertvollen Eigenschaften. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitro-β_1-diazo-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 111933][3]. — Durch Kuppeln der Diazoverb. der *Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure* mit Phenolen und Aminen erhält man eine Reihe neuer wertvoller Azofarbstoffe. Dieselben ziehen außerordentlich gleichmäßig auf der Faser. Durch eine Nachbehandlung auf der Faser mit Bichromaten werden sie vollständig walkecht fixiert. Die Färbungen sind hervorragend lichtecht. Je nach Wahl der Kuppelungskomponente sind die Prodd. in Nuance und Löslichkeit verschieden. Besonders schön violette, bei der Nachchromierung in Grün umschlagende Farbstoffe erhält man bei Anwendung von Periamidonaphtolsulfosäuren. Die m-Diamine der Benzolreihe liefern dunkelbraune Farbstoffe. *Oett.*

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung violetter bis roter Disazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 114248][4]. — Verwendet man im Verfahren des Patents Nr. 95624[5] statt der $\beta_1 \alpha_3$-Äthylamidonaphtol-β_4-sulfosäure die $\beta_1 \alpha_3$-Phenylamidonaphtol-β_4-sulfosäure oder die $\beta_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure, so erhält man ebenfalls rote bis violette Disazofarbstoffe. Man kombiniert beispielsweise diese Säuren in sodaalkalischer Lsg. mit dem aus p-Toluidin-m-sulfosäure und α-Naphtylamin entstehenden Amidoazokörper. Die $\beta_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure liefert rötere, die $\beta_1 \alpha_3$-Phenylamidonaphtol-β_4-sulfosäure blauere Nuancen. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \alpha_3$-disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 108848][6]. — Durch Kuppeln von *$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \alpha_3$-disulfosäure entweder* in alkalischer Lsg. mit zwei gleichen oder verschiedenen Moll. der Diazoverbb. des Anilins, α-Naphtylamins, der Sulfanilsäure, Naphtionsäure oder des p-Nitranilins *oder* zunächst in essigsaurer Lsg. mit diazotierter Sulfanilsäure und sodann weiter mit den Diazoverbb. von Anilin, Naphtionsäure oder p-Nitranilin *oder* zunächst in essigsaurer Lsg. mit Naphtionsäure und hierauf weiter in alkalischer Lsg. mit den Diazoverbb. von Anilin und Sulfanilsäure erhält man Wolle durchweg in stark grünen Tönen färbende *Disazofarbstoffe.* Starke Ausfärbungen erscheinen schwarz mit grüner Übersicht. Die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \alpha_3$-

[1] Patentbl. 21, 764. — [2] Daselbst 18, 289. — [3] Daselbst 21, 934. — [4] Daselbst, S. 1478. — [5] Daselbst 19, 91 u. 797; vgl. JB. f. 1898, S. 2562. — [6] Patentbl. 21, 448.

disulfosäure wird erhalten durch Sulfurierung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe vermittelst Dichloranilinen. [D. R.-P. Nr. 112820][1]). — Man erhält substantive Trisazofarbstoffe der allgemeinen Konstitution P<N=N—Amidonaphtoldisulfosäure H=Diazo-[dichlorbenzol, R, wobei man an Stelle von P die Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin und Dianisidin, an Stelle von R Phenol, Salicylsäure, m-Phenylendiamin, Amidonaphtolmonosulfosäure γ und Amidonaphtoldisulfosäure verwenden kann. Durch die Einführung der Dichloraniline im Verfahren des Patents Nr. 66351 erhält man in alkalischer Lsg. derart beständige Farbstoffe, daß man sie unzers. in Cu-Gefäßen färben kann. Je nach den Komponenten erhält man grüne, blaue und schwarze Nuancen. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Polyazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 114638][2]). — Durch Kuppeln des aus β_1-*Diazo*-α_4-*naphtol*-$\beta_2 \beta_3$-*disulfosäure* und einem m-Diamin entstehenden Monoazofarbstoffs in alkalischer Lsg. mit 1 Mol. einer Diazoverb. zu einem primären Disazofarbstoff und Kombination des letzteren in mol. Verhältnis mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. Salicylsäure erhält man substantive braune Polyazofarbstoffe. Die Farbstoffe sind dunkelbraune, in heißem W. mit brauner Farbe l. Pulver. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 109161][3]). — Man erhält gemischte *Trisazofarbstoffe* mit $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure in Mittelstellung durch Kuppeln eines Mol. des in saurer Lsg. erhaltenen einfachen Azofarbstoffs aus $\alpha_1 \beta_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und α-Naphtylamin in sodaalkalischer Lsg. mit 1 Mol. der Tetrazoverb. eines p-Diamins und weiteres Kuppeln mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure. Angewendet wurden Benzidin, Anisidin und Tolidin als p-Diamin und Amidonaphtolsulfosäure γ und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure als zweite Komponente. Die erhaltenen Farbstoffe: p-Diamin<$\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure-α-Naphtylamin, Amidonaphtolsulfosäure färben ungebeizte Baumwolle intensiv violett bis blauschwarz. Die auf den Fasern durch Weiterdiazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol oder m-Diaminen erhaltenen dunkelblauen und tiefschwarzen Färbungen sind absolut waschecht und den analogen Entwickelungsfarben aus den bekannten Diaminschwarzfarben ebenbürtig. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 108266][4]). — Auf die aus *Amidonaphtoldisulfosäure K* mit Diazobenzol, α-Diazonaphtalin, Diazoazobenzol, Nitrodiazobenzol und Diazobenzylsulfosäure bei Ggw. von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoffe läßt man in saurer Lsg. ein weiteres Mol. der ersten drei der genannten Diazoverbb. einwirken. *Oett.*

[1]) Patentbl. 21, 1108. — [2]) Daselbst, S. 1517. — [3]) Daselbst, S. 492. — [4]) Daselbst, S. 277.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 111327][1]). — Schwarze wertvolle Monoazofarbstoffe werden erhalten durch Einw. von diazotierter *Pikraminsäure* auf *acetylierte* $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$- *und* $\alpha_1\alpha_4\alpha_2\beta_3$-*Amidonaphtoldisulfosäure.* *Oett.*

P. Friedländer. Zur Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns A[2]). — Da von seiten des Referenten der Chemikerzeit. die Einheitlichkeit des *Chrompatentgrüns A* scharf kritisiert worden ist, indem dem Farbstoff ein blauer Farbstoff absichtlich oder unabsichtlich beigemischt sein soll, so betont Vf., daß genannter Farbstoff technisch vollkommen einheitlich ist und höchstens Spuren eines fuchsinroten (Monoazo-) Farbstoffs enthält, die auf Ausfärbungen ohne Einfluß sind. Vermutlich besteht dieser rote Farbstoff aus dem Monoazoderivat der K-Säure und beträgt nur Bruchteile eines Prozentes. *Tr.*

H. Erdmann. Über die Kuppelungsfähigkeit der Amidonaphtoldisulfosäure K und über Chrompatentgrün A der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[3]). — Da über das *Chrompatentgrün A* widersprechende Angaben vorliegen, so hat Vf. über die Eigenschaften desselben und einige damit im Zusammenhang stehende Fragen folgendes Gutachten auf Grund seiner Versuche abgegeben: 1. *Diazosalicylsäure* läßt sich in saurer Lsg. mit *Amidonaphtoldisulfosäure K* in technisch befriedigender Weise nicht kuppeln. 2. Läßt sich Diazosalicylsäure mit den o-Amidoazofarbstoffen aus K-Säure mit Diazobenzol u. dgl. in technisch befriedigendem Maße nicht zu Disazofarbstoffen vereinigen. 3. Die unter 1. und 2. beschriebenen Rkk. verlaufen aber in technisch befriedigendem Maße, wenn man an Stelle der Diazosalicylsäure deren Kombination mit α-Naphtylamin oder mit den Cleveschen α-Naphtylaminsulfonsäuren anwendet im Sinne des französischen Patents Nr. 282619. Die nach diesem Patent dargestellten Farbstoffe entstehen in glatter Rk. und sind einheitlich. Der von der Firma Kalle u. Co. dargestellte Farbstoff Chrompatentgrün A wird nach diesem Patent hergestellt und ist einheitlich. *Tr.*

Kalle u. Co. Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen über Chrompatentgrün[4]). — Es handelt sich um eine Antwort auf eine in der Chemikerzeit. (A. Buntrock) geübte Kritik über den genannten Farbstoff. *Tr.*

Buntrock. Erklärung[5]). — Da Kalle u. Co. in dem Referenten der Chemikerzeit., der an ihrem in den Handel gebrachten *Chrompatentgrün A* Kritik geübt, den Vf. vermuteten, so verwahrt sich dieser dagegen, ist aber im übrigen derselben Ansicht wie der fragliche Referent und hält das Chrompatentgrün für einen nicht ganz einheitlichen Farbstoff, dessen beigemischte Verunreinigungen sich allerdings durch mehrmaliges Umlösen entfernen lassen. Die Erwiderung enthält noch einige Bemerkungen über das *Sedanblau,* sowie die Benennung der *1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure* als K-Säure. *Tr.*

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Alkyl-

---

[1]) Patentbl. 21, 831. — [2]) Färberzeit. 10, 357—358. — [3]) Daselbst, S. 358—360. — [4]) Daselbst, S. 360—361. — [5]) Daselbst, S. 377—380.

amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 107516] [1]). — $\alpha_1\alpha_4$-*Äthylamidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure* wird mit Diazoazobenzol, diazotierter Naphtionsäure, diazotiertem p-Nitranilin, diazotierter Dehydrothiotoluidinsulfosäure, der Diazoverb. aus Amidosalicylsäureazo-α-naphtylamin, Tolidinazosalicylsäure kombiniert. Die angewendete Alkylamidonaphtoldisulfosäure liefert unter allen Farbstoffkomponenten die blauesten bzw. grünsten Farbtöne. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr. 110618] [2]). — Auf metallgebeizter Faser gleichmäßige säure-, dekatur- und lichtechte Färbungen erzeugende Monoazofarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln von $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin mit sulfierten oder unsulfierten Diazoverbb. Das *Trioxynaphtalin* gewinnt man durch Erhitzen der durch Verschmelzen der aus β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit Alkalien darstellbaren $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure mit W. oder verd. Mineralsäuren auf höhere Temperaturen. *Oett.*

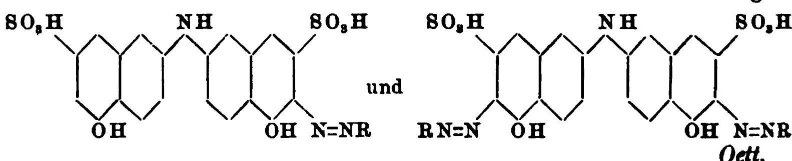
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr. 110904] [3]). — Wertvolle chromgebeizte Wolle und Baumwolle färbende, nachchromierbare Disazofarbstoffe werden erhalten, wenn man im Verfahren des Patents Nr. 110618 [4]) die Diazoderivate durch diejenigen folgender Amidoazokörper: Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Benzolazo-$\alpha_1\beta_4$-naphtylaminsulfosäure ersetzt. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen aus Dioxydinaphtylamindisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 114841] [5]). — Die *Dioxydinaphtylamindisulfosäure*

SO_3H NH SO_3H

OH OH

ist zufolge der beiden OH-Gruppen befähigt, mit 1 Mol. (in schwach saurer Lsg.) oder mit 2 Moll. (in sodaalkalischer Lsg.) einer Diazoverb. sich zu äußerst wertvollen Farbstoffen zu vereinigen.



Oett.

The Clayton Aniline Co., Limited in Clayton b. Manchester. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbengruppe. [D. R.-P, Nr. 113513] [6]). — Durch Behandlung der nach den Patenten Nr. 113514 [7]). 100613, 101760 erhaltenen gelben Kondensationsprodd. mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man orangegelbe bis orangerote direkt färbende Baumwollfarbstoffe. Letztere dürften *Azofarbstoffe* sein. So erhält man durch Behandlung des aus Dinitrodibenzyldisulfosäure und Anilin erhaltenen Kondensationsprod. mit alkalischer Glucoselsg. ein braunes, in

[1]) Patentbl. 21, 193. — [2]) Daselbst, S. 764. — [3]) Daselbst, S. 872. — [4]) Daselbst, S. 764; vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 21, 1517. — [6]) Daselbst, S. 1121. — [7]) Daselbst, S. 1122.

W. mit orangener, in H_2SO_4 mit violetter Farbe l. Pulver. Mineralsäuren fällen aus der wäss. Lsg. einen braunschwarzen Niederschlag. Der Farbstoff färbt Baumwolle direkt orangegelb. *Oett.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Stilbenreihe. [D. R.-P. Nr. 106230][1]). — Behandelt man die nach dem Patent Nr. 101760[2]) aus *Dinitrodibenzyldisulfosäure* und einer der folgenden Verbb.: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Nitranilin, m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure dargestellten Kondensationsprodd. mit in alkalischer Lsg. wirkenden Oxydationsmitteln (Hypochlorite, Hypobromite, Persulfate), so erhält man gelbe Farbstoffe der Stilbenreihe. Die neuen sehr echten Farbstoffe färben in sehr reinen Tönen und eignen sich vorzüglich zum Färben gemischter Gewebe. *Oett.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtacetol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 113892][3]). — Blaue bis bordeauxrote chlorechte Baumwollfarbstoffe werden erhalten: 1. Durch Kombination der *$\alpha_1\alpha_4$-Naphtacetol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure* mit den Diazoverbb. des Dehydrothioxylidins, des m-Dichlorbenzidins, den Zwischenprodd. des letzteren mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R oder α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure oder 2. durch Kombination der beiden letztgenannten Komponenten mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Naphtacetoldisulfosäure und 1 Mol. Tetrazodichlordiphenyl oder 3. durch Acetylierung der nach 1. erhaltenen Azofarbstoffe. Gegenüber den aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in analoger Weise hergestellten Prodd. zeichnen sich die eben besprochenen Farbstoffe durch Chlorechtheit aus. *Oett.*

G. G. Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg. Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen. [D. R.-P. Nr. 108231][4]). — Die mit l. Salzen der Wolframsäure (auch Meta- oder Parawolframsäure) bedruckte oder beklotzte und hierauf getrocknete Faser wird durch die Lsg. des Diazo- oder Tetrazokörpers geführt, gewaschen und dann zur Entw. des Azofarbstoffs in einer schwach alkalischen oder neutralen Lsg. des Phenols oder Amins, wie m-Phenylendiamin, behandelt. Durch die Mitverwendung der Wolframsäure werden gewisse Übelstände des gegenwärtigen Verfahrens beseitigt. Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 109699[1]), kann man auch die Gewebe zuerst mit den aromatischen Basen oder deren Salzen behandeln, dann diazotieren in Ggw. von Wolframsäure oder Salzen derselben und hierauf mit Naphtol, Naphtylamin usw. kuppeln. *Oett.*

Rolffs u. Co. in Siegfeld b. Siegburg. Verfahren zur Erzeugung von Bunteffekten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund. [D. R.-P. Nr. 113238][5]). — Man druckt auf mit Naphtollsg. präparierte Gewebe verdickte Lsgg. von basischen Farbstoffen und Gerbstoffen auf. Die Gerbstoffe wirken einerseits fixierend für die basischen Farbstoffe, andererseits schützend (bei der nachfolgenden Entw. des Azofarbstoffs) gegen die Kuppelung der Diazoverb. mit dem Naphtol, so daß die Ggw. eines besonderen Reduktionsmittel unnötig ist. Die Ausfärbungen werden zur

[1]) Patentbl. 21, 12. — [2]) Daselbst 20, 188; vgl. JB. f. 1899, S. 2473. — [3]) Patentbl. 21, 1122. — [4]) Daselbst, S. 296. — [5]) Daselbst, S. 1311.

völligen Fixierung des Gerbstofffarbstofflacks durch eine Metallsalz-, besonders eine Antimonsalzlsg., genommen, können auch vorher gedämpft werden. Man erhält auf diese Weise Bunteffekte mit allen basischen Farbstoffen. *Oett.*

Woldemar Gandourine in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von weißen oder farbigen Reserven unter Paranitranilinrot mittels kaustischer Alkalien. [D. R.-P. Nr. 108504][1]). — Der in üblicher Weise mit β-Naphtol oder Naphtoldisulfosäure R-Salz präparierte und getrocknete Baumwollstoff wird mit Ätznatron und Verdickungsmitteln (für Weißreserve) oder Ätzalkalien, Indigo und Glucose (Blaureserve), wobei der Indigo durch kurzes Dämpfen entwickelt wird, oder mit Ätzalkalien, Verdickungsmitteln und substantiven Farbstoffen, welche durch Ätzalkalien nicht zers. werden und sich in deren Ggw. entwickeln, wie Chloramingelb, Chrysamin, Chrysophenin, Diaminechtgelb, Azorceïn, Geranin, Diaminscharlach, -blau, -braun- oder -blauschwarz, bedruckt und dann im Diazo-p-nitranilinbade entwickelt und gesäuert. Gelbreserve kann auch mit Chromgelb und Blaureserve durch Berlinerblau auf den bedruckten Stellen erzeugt werden. *Oett.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseife. [D. R.-P. Nr. 113043][2]). — Man behandelt die Faser entweder zuerst mit einer Harzseifelsg. und hierauf mit der alkalischen Lsg. eines Naphtols oder gleichzeitig mit einer Mischung beider Lsgg.; man erhält ebenso echte und zum Teil schönere Farbentöne als mit den beim Färben mit Azofarben bisher beim Grundieren gebräuchlichen Zusätzen von Ricinus- oder Olivenölseife, Türkirschrotöl, Tragant, Gelatine oder Gummi. *Oett.*

Formazylverbindungen. Hydrazine. Hydrazide. Hydrazone.

Fr. Fichter und Em. Schiess. Über einige Farbstoffe der Formazylreihe [3]). — Vff. haben drei isomere Sulfosäuren des Formazylbenzols dargestellt und näher untersucht. *Formazylbenzol-II-p-sulfosaures Natrium*, $C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ \searrow N:N.C_6H_5\end{matrix}$, entsteht durch Kombination von benzylidenphenylhydrazon-p-sulfosaurem Natrium mit Diazobenzol in Ggw. von Soda. Es kristallisiert aus A. in dunkelroten, feinen Nädelchen und färbt Seide wie Wolle in essigsaurem Bade dunkelrot. Zersp. 135°. Durch die mit Schwefelsäure durchgeführte Triazinspaltung [4]) wird es in Phenphenyltriazin und Anilin zerlegt. Die Hydrazonspaltung [5]) durch Behandlung mit Zn-Staub und H_2SO_4 lieferte symmetrische *Benzoylphenylhydrazinsulfosäure*, dünne, farblose Blättchen, und Phenylhydrazin, $C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow N.NH.C_6H_4.SO_3H \\ \searrow N:N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O + H_2 = C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5NH.NH_2$. *Formazylbenzol-III-p-*

[1]) Patentbl. 21, 386. — [2]) Daselbst, S. 1311. — [3]) Ber. 33, 747—752. — [4]) Ber. 25, 3205; JB. f. 1892, S. 1296. — [5]) Ber. 27, 1684, 1693; JB. f. 1894, S. 2250 u. 2255.

sulfosaures Natrium entsteht beim Zutropfen einer alkoh. Lsg. von Benzylidenphenylhydrazon zu einer alkalisch-alkoh. Lsg. von Diazobenzol-p-sulfosäure. Feine rote Nädelchen aus A. Zersp. 165°. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind heller rot als diejenigen mit dem II-sulfosauren Salze. Bei der Triazinspaltung bildete sich statt der erwarteten Triazinsulfosäure wieder das Phenphenyltriazin und Anilin. Die Hydrazonspaltungsprodd. sind dieselben wie beim II-p-sulfosauren Salz. *Formazylbenzol-I-m-sulfosaures Natrium* entsteht, wenn das Kondensationsprod. aus benzaldehyd-m-sulfosaurem Natrium und Phenylhydrazin in wäss.-alkoh. Lsg. gleichzeitig mit Diazobenzollsg. in Sodalsg. einfließt. Rote Nädelchen aus A. Die Ausfärbungen sind heller als die mit dem III-p-sulfosauren Salz. In A. viel leichter l. als die Isomeren. Die drei isomeren Formazylbenzolsulfosäuren lieferten bei der Oxydation mit HNO_3 [1]) schwer l., hochschmelzende, farblose Körper, *innere Anhydride der drei entsprechenden Tetrazoliumhydroxydsulfosäuren.* Weiterhin wurden noch 2 Naphtylphenylformazylbenzole dargestellt: *II-Phenyl-III-α-naphtylformazylbenzol*, $C_6H_5.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\N:N.C_{10}H_7(\alpha)\end{cases}$, entsteht beim gleichzeitigen Eintropfen einer Lsg. von α-Diazonaphtalinchlorid und einer alkoh. Lsg. von Benzylidenphenylhydrazon in kalte, alkoh. Kalilsg. Dunkelviolette Nadeln von grünem Metallschimmer aus Bzl., Smp. 173°. Ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A. und Ä. Die Triazinspaltung führte zu dem erwarteten *Naphtophenyltriazin*, gelbgrüne Nadeln vom Smp. 145°. *II-α-Naphtyl-III-phenylformazylbenzol* entsteht gleichzeitig beim Eintropfen einer alkoh. Lsg. des aus α-Naphtylhydrazin und Benzaldehyd erhältlichen Benzyliden-α-naphtylhydrazons mit einer Diazobenzollsg. in alkoh. Kali unter Kühlung. Dunkelviolette, fast schwarze Nädelchen ohne Metallglanz. Smp. 168°, leichter l. in Bzl. und Chlf. als das Isomere. Die Triazinspaltung ergab dasselbe Naphtophenyltriazin wie bei dem Isomeren, wenn auch in viel schlechterer Ausbeute. Das eigentlich erwartete Phenyltriazin konnte nicht isoliert werden. *Kb.*

E. Erlenmeyer jun. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester [2]). — Bei der Einw. von freiem *Phenylhydrazin* auf den *Phenylcyanbrenztraubensäureester*, $C_6H_5.CH(CN).CO.CO_2C_2H_5$, bei Wasserbadtemperatur entsteht nur in geringer Menge ein Hydrazon vom Smp. 107 bis 108°, es findet hauptsächlich eine Spaltung des Esters in *Benzylcyanid* und *Oxalsäuremonophenylhydrazidester*, quadratische Tafeln vom Smp. 118 bis 119°, statt, von denen letzterer teilweise weiter in *Oxalyldiphenylhydrazin*, weiße Blättchen vom Smp. 265 bis 266° aus Eisessig, umgewandelt wird. Wirkt indessen das Hydrazin auf den in Eisessig gelösten Ester ein, so unterbleibt die erwähnte Spaltung und es entstehen zwei isomere *Phenylhydrazone*, von denen sich das eine aus absolutem A. in prismatischen, gelb gefärbten Kristallen vom Smp. 107 bis 108°, das andere aus 96%igem A. in farblosen Nadeln vom Smp. 112 bis 113° ausscheidet. Die Art der Isomerie ist vorläufig noch unentschieden. Mit $NH_2OH.HCl$ vereinigt sich der Ester in alkoh. Lsg. bei Wasser-

[1]) Ber. 27, 323, 2920; JB. f. 1894, S. 2008 und 2249. — [2]) Ber. 33, 2592—2595.

badtemperatur zu dem *Oxim*, das sich auf Zusatz vom H_2O abscheidet und aus A. umkristallisiert werden kann. Smp. 119 bis 120°. Der sauer reagierende Ester bildet in alkoh. Lsg. mit Cinchonin zwar ein gut kristallisierendes Salz, aus dem durch Säuren der Ester wieder abgeschieden wurde, aber eine Trennung in optisch-aktive Komponenten wurde nicht erreicht. *Kb.*

Giovanni Battista Trener. Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin[1]). — *Aldol* und *Phenylhydrazin* wurden in mol. Verhältnis gemischt, wobei Erwärmung auf 60 bis 70° und H_2O-Abspaltung eintrat. Das Prod. wurde in Ä. gelöst, mit K_2CO_3 getrocknet und nach dem Abdestillieren des Ä. fraktioniert destilliert bei 16 bis 18 mm Druck. Fraktion I von 30 bis 130° bestand nur aus einigen Tropfen W. und Aldol; Fraktion II von 130 bis 131° aus einer gelben, ziemlich leicht beweglichen Fl. von eigentümlichem Geruch; Fraktion III von 131 bis 160° war mehr rötlich. Als Rückstand blieb ein braunes Harz. Die Fraktion II, das Prod. aus 1 Aldol + 1 Phenylhydrazin — $2H_2O$, ist in reinem Zustande ein schwach gelbliches Öl, in W. völlig unl., in Bzl., Ä., A., Chlf. und Eisessig ll., gegen Kali auch beim Kochen beständig, an der Luft veränderlich. Mischt man indessen gleiche Moll. Aldol und Phenylhydrazin unter Kühlung, so spaltet sich ebenfalls H_2O ab, und das Rk.-Prod. bleibt beim Behandeln mit A. als leichtes, hellgelbes Pulver zurück. Letzteres scheint eine polymere Modifikation der ersteren Base zu sein. Es ist geschmack- und geruchlos, unl. in A. u. Ä., schm. bei 157° und destilliert unter 18 mm Druck bei 130° als rötliche Fl. über. Beiden Prodd. kommt nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{12}N_2$ zu. Die flüssige Base ist gegen konz. HCl selbst bei längerem Erhitzen sehr beständig und red. in reinem Zustande Fehlingsche Lösung nicht. Infolgedessen wird sie als *1-Phenyl-5-methylpyrazolin*, $C_6H_5.N\lt{}^{N:CH}_{CH(CH_3)}\gt CH_2$, aufgefaßt. Zu demselben Prod. führte auch die in gleicher Weise wie beim Aldol bewirkte Kondensation des *Crotonaldehyds* mit Phenylhydrazin. Die Base, in Chlf. gelöst, addiert 1 Mol. Br unter Bildung von *Methylphenylpyrazolindibromid*, $C_{10}H_{12}N_2Br_2$, ll. in A. und heißem W., schwer l. in Chlf., unl. in Eisessig, Smp. 198°, am Tageslicht zersetzlich, l. in konz. Säuren. Mit Jodäthyl reagiert die Base in der Wärme sehr heftig unter Bildung einer schwarzen Masse, aus der ein weißes, kristallinisches Pulver mit einem Gehalt von 88 Proz. J isoliert wurde. Viel ruhiger, aber sehr langsam reagieren beide Körper in der Kälte, wobei sich ein dickes Öl bildet, aus dem nach zwei bis drei Wochen ein kristallinisches, in Chlf. unl. Pulver ausfällt. Dieses *Additionsprod.*, $C_{10}H_{12}(C_2H_5J)_2N_2$, ist weiß, wird aber am Licht violett und zers. sich bei 230°. Wird die Base mit verd. HCl gelinde erwärmt, so bildet sich *Phenylmethylpyrazolinchlorhydrat*, $C_{10}H_{12}(HCl)_2N_2$, das in W. ll. ist und mit $AgNO_3$ direkt AgCl liefert. Die Ausbeute ist wegen teilweiser Verharzung sehr gering. Auch mit Benzaldehyd vereinigt sich die Base bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von W. zu einer *Verb.*, $C_{17}H_{16}N_2$. Lange, gelbe Prismen aus A., Smp. 140°, ll.

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **109**, IIb, 883—893.

in Chlf. und Bzl., unl. in W. und Eisessig. Die Pyrazolinderivate geben die für Pyrazoline charakteristischen Rkk. [1]). *Kb.*

O. Spitzer. Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine [2]). — Hydrazobenzol und Nitrosobenzol vereinigen sich nach der Gleichung: $2\,C_6H_5NH.NH.C_6H_5 + 2\,C_6H_5NO = 3\,C_6H_5N:N.C_6H_5 + 2\,H_2O$ zu Azobenzol und W. *Phenylhydrazin* und *Nitrosobenzol* liefern dagegen Azobenzol, Bzl., N und H_2O. $2\,C_6H_5NH.NH_2 + 2\,C_6H_5NO = 2\,C_6H_6 + C_6H_5N:NC_6H_5 + 2\,N_2 + 2\,H_2O$. Letztere Rk. kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbb. benutzt werden. *Kb.*

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine [3]). — Hydrazobenzol und Nitrosobenzol in alkoh. Lsg. reagieren im Sinne der Gleichung: $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5NO = C_6H_5.N:N.C_6H_5 + C_6H_5NH.OH$, unter Bildung von Azobenzol und Phenylhydroxylamin. — *Phenylhydrazin* und Nitrosobenzol [4]) geben Phenylazohydroxyanilid, $C_6H_5.N(OH).N:N.C_6H_5$, und Phenylhydroxylamin. In analoger Weise reagierten Nitrosobenzol und p-Tolylhydrazin, ferner Nitrosotoluol und Phenylhydrazin, so daß sich demnach ein Arylhydrazin, $Ar.NH.NH_2$, und ein Nitrosoaryl [5]), $Ar'.NO$, zu $Ar'.N(OH)N:N.Ar + Ar'NHOH$ umsetzen. Eine Verschiedenheit der Versuchsanordnung bedingt auch eine Änderung der Reaktionsprodd., so haben Haber und Schmidt [6]) aus Nitrosobenzol und Hydrazobenzol in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Alkalien neben Azobenzol noch Azoxybenzol erhalten. Wahrscheinlich beruhen die Beobachtungen von Spitzer [7]), welche von denen des Vfs. abweichen, auf der gleichen Ursache. *Kb.*

Th. Curtius. Zur Reduktion der aromatischen Aldazine. Synthese der Benzylhydrazine, $R.CH_2.NH.NH_2$ [8]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen [9]) berichtet Vf. über weitere, die Reduktion der aromatischen Aldazine betreffenden Arbeiten, die gemeinschaftlich mit E. Haager, A. Pfropfe, E. Harding und G. Sprenger ausgeführt wurden und folgendes Resultat ergeben haben: A. *Durch Reduktion in saurer Lsg.* mit Zn-Staub und Eisessig liefern die Aldazine neben dem betreffenden primären Alkylamin, $R.CH_2.NH_2$, Dialkylamine und Ammoniak. $R.CH:N.N:CH.R + 3\,H_2 = (R.CH_2)_2NH + NH_3$. B. *Durch Reduktion in alkalischer Lsg.* mit Natriumamalgam entstehen je nach der Menge des zugeführten H entweder das Hydrazon, $R.CH_2.NH.N:CH.R$, oder das symmetrische Dialkylhydrazin, $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$. — Die *sekundären Benzylaminbasen* sind feste, niedrig schm. Verbb., deren Nitrate und Nitrite in W. schwer l. sind. Letztere liefern beim Kochen mit A. allmählich die entsprechenden Nitrosamine, $(R.CH_2)_2.N.NO$. — Die salzsauren Salze der Dibenzylaminbasen sind in W. schwerer l. als die der entsprechenden primären Amine; beide

---

[1]) Ber. 26, 100; JB. f. 1893, S. 1688; Ber. 26, 106; JB. f. 1893, S. 1695; Ann. Chem. 239, 196; JB. f. 1887, S. 1173. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 3, 489—490; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1108. — [3]) Ber. 33, 3508—3510. — [4]) Ber. 29, 102; JB. f. 1896, S. 1919. — [5]) Ber. 32, 3554; JB. f. 1899, S. 2493. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 280. — [7]) Chem. Centr. 71, II, 1108; vgl. vorstehendes Referat. — [8]) J. pr. Chem. [2] 62, 83—126. — [9]) Daselbst [2] 39, 47; JB. f. 1889, S. 1095; J. pr. Chem. [2] 58, 369; JB. f. 1898, S. 2603; Ber. 28, 2345; JB. f. 1895, S. 2637.

zeigen fast denselben, sehr hohen Smp. Die *Benzalbenzylhydrazone*, $R.CH_2.NH.N:CH.R$, sind feste, schön kristallisierende Verbb., die sich mit Pikrinsäure zu beständigen Salzen vereinigen. Von salzsauren Salzen konnte nur das *Chlorhydrat* des *Benzalbenzylhydrazons* erhalten werden. Andere mineralsaure Salze konnten dagegen nicht isoliert werden, weil die Hydrazone sehr leicht hydrolytisch gespalten werden. Das Imidwasserstoffatom der Hydrazone kann durch die Nitroso-, Acetyl- oder Benzoylgruppe ersetzt werden. Die Hydrolyse der Hydrazone verläuft beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren quantitativ unter Bildung von primären Benzylhydrazinen und dem betreffenden Aldehyd. Durch Oxydation mit HgO gehen die Hydrazone in *Hydrotetrazone*,

$$\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ \cdot \\ R.CH_2.N.N:CH.R \end{matrix},$$

über, die bei weiterer Oxydation Aldazine liefern. Durch Mineralsäuren werden die Hydrotetrazone in Aldazin und Hydrazon gespalten.

$$\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ \cdot \\ R.CH_2.N.N:CH.R \end{matrix} = \underset{\text{Aldazin}}{R.CH:N.N:CH.R} + \underset{\text{Hydrazon}}{R.CH_2.NH.N:CH.R}$$

Die *primären Benzylhydrazine*, $R.CH_2.NH.NH_2$, sind niedrig schm., nicht wesentlich hygroskopische Körper, die keine Hydrate bilden, im Vakuum unzers. destillieren und gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich sind. Mit heißen Mineralsäuren zerfallen sie unter Wasseraufnahme allmählich in Hydrazinsalz und den betreffenden Benzylalkohol. Mit Mineralsäuren bilden sie gut kristallisierende, an der Luft beständige, wasserlösliche Salze, die alle Rkk. der Phenylhydrazinsalze geben. Die freien Basen bilden mit Acetessigester die Benzylmethylpyrazolone. Die symmetrischen *Dialkylhydrazine* sind feste, kristallisierte Verbb., die ebenfalls gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich sind, sie bilden gut charakterisierte, hoch schm., in W. schw. l. salzsaure Salze. Der Smp. der Basen liegt niedriger als bei den entsprechenden Hydrazonen, ferner nehmen die Basen zwei Acetyl-, zwei Benzoyl- und zwei Nitrosogruppen auf. Die Dinitrosodialkylhydrazine gehen beim Erhitzen für sich oder mit A. unter Verlust einer Nitrosogruppe in die Nitrosohydrazone über. Beim Kochen mit Mineralsäuren zerfallen die symmetrischen Dialkylhydrazine in 2 Moll. A. und 1 Mol. Hydrazinsalz. Unter Hinweis auf seine frühere Untersuchung bemerkt Vf., daß die früher als symmetrisches Dibenzylhydrazin beschriebene Base, $C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$, das Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$, ist und daß die Derivate des ersteren als Derivate des letzteren anzusehen sind. Das als Bis-Azidiphenylmethan beschriebene Oxydationsprod. ist keine Tetrazoverb., sondern das um 2 H ärmere Hydrotetrazon. *Reduktion von Benzaldazin mit Natriumamalgam* führt zu dem früher[1]) als symmetrisches Dibenzylhydrazin beschriebenen *Benzalbenzylhydrazon*, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$. Neben dem Hydrazon entsteht bei der Red. das symmetrische *Dibenzylhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$, das aus dem Filtrate des Hydrazons auf Zusatz von HCl als *Chlorhydrat* in glänzenden Blättchen vom Smp. 220 bis 225° ausfällt. Die aus dem

[1]) J. pr. Chem. [2] 58, 374; JB. f. 1898, S. 2603.

Chlorhydrat mit KOH erhältliche freie Base ist ll. in A. und Ä., schm. bei etwa 47° und geht an der Luft nach kurzer Zeit in eine gelbe, zähflüssige Masse über; *Diacetylderivat*, Prismen aus A., Smp. 117 bis 118°; *Dibenzoylderivat*, feine, wollige Nadeln aus A., Smp. 164°; *Dinitrosoderivat*, schwach gelb gefärbte Verb., Smp. 35 bis 40°, liefert beim Erwärmen auf 30 bis 40° oder besser beim Erwärmen mit A. das schon früher beschriebene *Nitrosobenzalbenzylhydrazon* vom Smp. 89°. Durch Behandlung des Hydrazons mit verd. HCl unter gleichzeitigem Abtreiben des entstehenden Benzaldehyds bildet sich *Benzylhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, das nach dem Eindampfen des Rückstandes im Vakuum bei 40 bis 50° als *Chlorhydrat* hinterbleibt. Letzteres ist ll. in W., schwer l. in kaltem A., aus dem es in großen Blättern oder Prismen vom Smp. 111° kristallisiert. Die freie Base fällt hieraus durch KOH als farbloses Öl aus, $Sdp._{29}$ 135°, das in W. ziemlich l. ist und einen eigentümlichen, dem Benzalhydrazin [1]) sehr ähnlichen Geruch besitzt. Folgende Derivate dieser Base sind erwähnt: *Benzalbenzylhydrazon*, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$, große, glänzende, äußerst unbeständige Blätter aus A. vom Smp. 65°; *Orthooxybenzalbenzylhydrazon*, schwach gelb gefärbte Blättchen aus verd. A., Smp. 90°; *Brenztraubensäurebenzylhydrazon*, weiße, luftbeständige Prismen aus verd. A., Smp. 104°; *Benzylsemicarbazid*, $C_6H_5CH_2.NH.NH.CO.NH_2$, Smp. 135° unscharf; *Benzylphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, Blättchen aus A., Smp. 116°. *Dibenzoylbenzylhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.N_2H.(COC_6H_5)_2$, Prismen vom Smp. 148° aus verd. A. Wird das salzsaure Benzylhydrazin mit verd. HCl längere Zeit destilliert, so tritt allmählich Spaltung in Hydrazin und Benzylalkohol ein, letzterer geht indessen weiter in Benzylchlorid über, das sich im Destillat vorfindet. — *Die Reduktion des Benzaldazins in saurer Lsg.* mit Zn-Staub und Eisessig führte nur zum *Dibenzylamin*, $(C_6H_5CH_2)_2.NH$, das als Chlorhydrat aus W. in weißen Blättchen vom Smp. 255,5° kristallisierte. — *4-Methylbenzaldazin*. I. *Die Reduktion dieses Aldazins in saurer Lsg.* führte zum *4-Methyldibenzylamin*, das aus der Reaktionslsg. in Form seines *Chlorhydrats* isoliert wurde, atlasglänzende Blättchen aus A., Smp. 272°, in heißem W. schwer l. Das aus dem Chlorhydrat mittels KHO abgeschiedene *4-Methyldibenzylamin*, $(CH_3.C_6H_4.CH_2)_2.NH$, bildet derbe, tafelförmige Kristalle vom Smp. 32,5°, $Sdp._{18}$ 192 bis 193°. Unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbar. Von Derivaten dieser Base sind folgende beschrieben: *Nitrat*, weiße, in W. schwer l. Täfelchen vom Smp. 213°; *Pikrat*, rote Tafeln aus A. vom Smp. 153°; *Pt-Doppelsalz*, schwach gelbrote Blättchen vom Smp. 188°; *$HgCl_2$-Doppelsalz*, große Spieße aus verd. A. vom Smp. 112°; *Nitrit*, flimmernde Blättchen aus A. vom Smp. 145°; *4-Methyldibenzylnitrosamin*, aus dem Nitrit durch längeres Erwärmen desselben in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade, farblose Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in kaltem W., Smp. 52°, beim Erwärmen mit HCl geht es wieder in das Chlorhydrat über, gibt bereits in der Kälte die Liebermannsche Rk. II. *Durch Reduktion des Methylbenzaldazins* in alkoh. Lsg. mit der anderthalbfachen Menge des notwendigen Natriumamalgams entsteht das *4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon*,

[1]) J. pr. Chem. 44, 538; JB. f. 1891, S. 1266.

$CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH_3$, große, den Anthracenkristallen ähnliche Tafeln vom Smp. 101°, ll. in heißem A., Ä., Bzl., gegen Säuren und Oxydationsmittel sehr unbeständig. *Pikrat*, goldgelbe Nadeln vom Smp. 132°; *Acetylderivat*, derbe Blättchen aus A. vom Smp. 95°; *Benzoylderivat*, feine Nadeln vom Smp. 130,5°; *Nitrosoderivat*, gelbe Nadeln aus A. vom Smp. 111°; *4-Methyldibenzal-4-methyldibenzylhydrotetrazon*, feine Nädelchen vom Smp. 163°. Das Hydrazon geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. quantitativ in symm. *4-Methyldibenzylhydrazin* über, das auch direkt aus dem Aldazin bei Anwendung von überschüssigem Amalgam erhalten werden kann. Das in heißem W. schwer l., in A. ll. *Chlorhydrat* bildet farblose Nadeln vom Smp. 236°. Die hieraus mit KOH erhältliche freie Base scheidet sich aus A. in schwach gelb gefärbten Kristallen vom Smp. 67° aus, die in Ä. ll. sind und sich sehr bald zers. *Diacetylderivat*, feine, farblose Nadeln vom Smp. 112°. Bei der Einw. von HNO_2 geht die Base in das Nitrosoderivat des 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazons und bei der Oxydation mit HgO in 4-Methylbenzaldazin über. Bei den Versuchen zur Darst. eines Pikrats der Base wurde das Pikrat des Hydrazons erhalten. Wird das Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon mit verd. HCl und W. unter Einleiten von Dampf behandelt, so tritt Spaltung in p-Tolylaldehyd und *4-Methylbenzylhydrazinchlorhydrat* ein, von denen ersterer destilliert und letzteres beim Eindampfen des Rückstandes im Vakuum zurückbleibt. Farblose Blätter vom Smp. 152° aus A. Es red. Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Die wäss. Lsg. scheidet auf Zusatz von $NaNO_2$ zunächst gelbe Flocken ab, die auf Zusatz von Eisessig zu einem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öl von süßlichem aromatischen Geruch zerfließen. Wahrscheinlich liegen in diesen beiden Substanzen das Nitroso-4-methylbenzylhydrazin und das 4-Methylbenzylazoimid vor. Aus dem Chlorhydrat wird mittels KOH das freie *4-Methylbenzylhydrazin*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, erhalten, strahlig kristallinische Masse von aminartigem Geruch, sehr unbeständig, $Sdp._{18}$ 135°, Smp. 40 bis 41°, red. Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Folgende Derivate dieses Hydrazins wurden dargestellt: *Pikrat*, gelbe Nadeln aus W., Smp. 144° unter Zers.; *o-Oxybenzal-4-methylbenzylhydrazon*, schwach gelb gefärbte Blättchen vom Smp. 105° aus A.; *p-Methoxybenzal-4-methylbenzylhydrazon*, weiße Blättchen vom Smp. 112° aus A., an der Luft unbeständig; *Chloral-4-methylbenzylhydrazon*, mikrokristalline Nädelchen vom Smp. 88° aus verd. A.; *Brenztraubensäure-4-methylbenzylhydrazon*, ziemlich beständige Blätter vom Smp. 87 bis 88° aus A.; *4-Methylbenzylsemicarbazid*, weiße Blättchen aus verd. A., Smp. 142°; *4-Methylbenzylphenylthiosemicarbazid*, große Blätter aus verd. A., Smp. 132 bis 133°; *1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon*, Smp. 154 bis 155°; *Dibenzoyl-4-methylbenzylhydrazin*, Nadeln aus A., Smp. 165°. Bei der Dest. des Methylbenzylhydrazins mit verd. HCl wird es in Hydrazin und 4-Methylbenzylalkohol gespalten. Letzterer geht weiter in das Chlorid über, das sich als leicht bewegliches Öl im Destillat vorfindet. $Sdp._{20}$ 90°. Dasselbe wird durch Erhitzen mit Phtalimidkalium auf 180 bis 200° in *4-Methylbenzylphtalimid* verwandelt, weiße Nadeln aus verd. A., Smp. 116 bis 117°. — *2,4-Dimethylbenzaldazin*. Der nach der Gatter-

mannschen Methode aus m-Xylol dargestellte 2,4-Dimethylbenzaldehyd vereinigt sich mit Hydrazinsulfat in wäss. Lsg. zu dem genannten Aldazin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3.(CH_3)_2$, derbe Kristalle aus A., Smp. 118°. Aus der äth. Lsg. desselben fällt beim Einleiten von HCl das *Chlorhydrat* aus, kleine, glänzend gelbe Nadeln aus A., Smp. 178 bis 179°. I. *Die Reduktion dieses Dimethylbenzaldazins in saurer Lsg.* lieferte *2,4-Dimethyldibenzylamin*, *2,4-Dimethylbenzaldehyd*, *2,4-Dimethylbenzylamin* und NH_3. Das in W. und A. sehr ll., in Ä. unl. *Chlorhydrat* des Dimethylbenzylamins kristallisiert aus A. in glänzend weißen Blättchen vom Smp. 212°, während Hinrichsen [1]) 210° angibt. Das *Chlorhydrat* des Dimethyldibenzylamins kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln vom Smp. 226 bis 227°, fast unl. in kaltem W., leichter in A., unl. in Ä. KOH fällt daraus das freie *2,4-Dimethyldibenzylamin*, $[(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2]_2.NH$, als halbfesten, gelbstichigen Körper, der bei 28,5° erstarrt, unl. in W., sehr ll. in organischen Lösungsmitteln, $Sdp._{14}$ 217 bis 218°. Folgende Derivate dieser sekundären Base sind dargestellt worden: *Nitrat*, weiße Tafeln, Smp. 211° unter Zers., in heißem W. schwer l.; *Pikrat*, schwefelgelbe Kristalle aus A., Smp. 142 bis 143°; *Pt-Salz*, rotbraune Kristalle aus A., Smp. 188° unter Zers.; *$HgCl_2$-Salz*, gut ausgebildete Kristalle aus A., Smp. 157°; *Nitrit*, kleine farblose Nadeln aus A., Smp. 147°; durch mehrmaliges Eindampfen mit A. geht letzteres in das *Nitrosoderivat* über, kleine, schwach gelbliche Kristalle aus A., Smp. 73°. — II. *Durch Reduktion des Aldazins in alkoh. Lsg.* mit der auf 4H-Atome berechneten Menge Natriumamalgams entsteht *2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, das sich in weißen Kristallen beim Abkühlen der Lsg. abscheidet, und *2,4-Dimethyldibenzylhydrazin*, das aus dem Filtrate des ersteren auf Zusatz von H_2O und HCl als Chlorhydrat ausfällt. Das *Hydrazon* kristallisiert aus A. in Nadeln oder farblosen Büscheln, Smp. 77 bis 78°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eisessig, wenig beständig. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., Smp. 127 bis 128°; *Acetylverb.*, lange, feine Nadeln aus A., Smp. 137,5°; *Benzoylverb.*, filzige Nadeln aus A., Smp. 136°; *Nitrosoverb.*, gelbe Nadeln aus A., Smp. 68°. Bei der Oxydation mit HgO geht das Hydrazon in das *2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyldibenzylhydrotetrazon* über, schwach gelbstichige, glänzende Körner aus A., Smp. 137 bis 138°. Beim Kochen mit verd. HCl wird daraus Aldehyd, beim Erwärmen mit alkoh. HCl Dimethylbenzaldazin und eine harzige Masse abgespalten. Durch weitere Reduktion des Hydrazons in alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam wird das schon oben erwähnte symmetrische *2,4-Dimethyldibenzylhydrazin* gebildet, dessen *Chlorhydrat* aus A. in haltbaren, weißen Nadeln kristallisiert, Smp. 200°, wl. in W., spaltet beim Erhitzen mit HCl Hydrazin ab. Durch KOH wird die freie Base abgeschieden, weiße Nadeln aus A., Smp. 58,5°. Das *Diacetylderivat* kristallisiert aus A. in kleinen, farblosen Blättchen vom Smp. 125°. Bei der Einw. von HNO_2 auf das Hydrazin entsteht das bereits oben beschriebene Nitrosoderivat des Hydrazons vom Smp. 68°. Bei der Oxydation des Hydrazins in alkoh. Lsg. mit HgO bildet sich das oben erwähnte Dimethyldibenzaldimethyldibenzylhydrotetrazon vom Smp. 138° und das Dimethylbenzaldazin

---

[1]) Ber. **21**, 3083; JB. f. 1888, S. 1126.

vom Smp. 118°. Durch Erwärmen des Dimethylbenzaldimethylbenzylhydrazons mit verd. HCl im Dampfstrome wird es in Dimethylbenzaldehyd und *2, 4-Dimethylbenzylhydrazin* gespalten. Ersterer destilliert über, letzteres kristallisiert aus dem Rückstande nach dem Eindampfen im Vakuum bei 40 bis 50° als *Chlorhydrat* aus, weiße, glänzende Nadeln vom Smp. 170 bis 171° aus A., ll. in W., A., Eisessig, unl. in Bzl., Ä., red. Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. Die Base konnte mit Dimethylbenzaldehyd nicht zu dem Hydrazon vereinigt werden, dagegen ließ sie sich mit Benzaldehyd kondensieren zu dem *Benzal-2, 4-dimethylbenzylhydrazon*, gut ausgebildete Nadeln aus A., Smp. 92 bis 93°, relativ luftbeständig. — *2, 4, 5-Trimethylbenzaldazin.* Der aus Pseudocumol erhältliche Aldehyd wurde mit Hydrazinsulfat in das 2, 4, 5-Trimethylbenzaldazin umgewandelt und letzteres in alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam zu dem *2, 4, 5-Trimethylbenzal-2, 4, 5-trimethylbenzylhydrazon* red., aus A. seideglänzende, unbeständige Nadeln vom Smp. 134°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., Smp. 169°; *Acetylverb.*, feine, weiße Nadeln aus A., Smp. 184°; *Benzoylverb.*, weiße Nadeln aus A., Smp. 187°; *Nitrosoverb.*, glänzende, gelbe Nadeln aus A., Smp. 118°. Durch weitere Reduktion mit Natriumamalgam geht das Hydrazon in das *2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin* über, das aus der Reduktionsfl. auf Zusatz von W. und verd. HCl als *Chlorhydrat* ausfällt, wl. in W., haarförmige Nadeln aus A., Smp. 170 bis 171°. Aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats wird auf Zusatz von alkoh. KOH und W. das freie Hydrazin abgeschieden, weiße, rhombische, sehr unbeständige Kristalle aus A., Smp. 128°. — Mit HNO_2 und Pikrinsäure bildet das Hydrazin die Nitrosoverb., bzw. das Pikrat des Hydrazons zurück. Durch Spaltung des Hydrazons mittels verd. HCl im Dampfstrome wird 2, 4, 5-Trimethylbenzaldehyd und *2, 4, 5-Trimethylbenzylhydrazin* gespalten, von denen das letztere beim Eindampfen der salzsauren Lsg. im Vakuum bei 40 bis 50° als *Chlorhydrat* zurückbleibt. Das Chlorhydrat kristallisiert aus W. in kurzen Nadeln, aus A. in langen, weißen Nadeln vom Smp. 239 bis 240°. Die freie Base ist sehr unbeständig. Folgende Derivate wurden dargestellt: *Benzalverb.*, wenig beständige Tafeln aus A., Smp. 89 bis 90°; *Trimethylbenzylsemicarbazid*, weiße Nadeln aus W., Smp. 174 bis 175°; *Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid*, seideglänzende Nadeln aus A., Smp. 167 bis 168°; *Brenztraubensäuretrimethylbenzylhydrazon*, seideglänzende Nadeln aus verd. A., Smp. 91 bis 92°; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., die sich bei 163° zers. Weitere Untersuchungen über die Reduktion der Oxy-, Chlor- und Nitrosobenzaldazine, sowie der Ketazine und ferner der Äther des o-Oxybenzaldazins sind noch nicht abgeschlossen. *Kb.*

Th. Curtius. Reduktion von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin [1]. — Die seitherigen Versuche über die Umwandlung von *Benzalhydrazin* in *Benzylhydrazin* waren ohne Erfolg. Die Reduktion gelingt indessen beim Einhalten folgender Bedingungen. Man löst Benzalhydrazin in absolutem A. und trägt bei Zimmertemperatur unter Schütteln die berechnete Menge 4%igen Natriumamalgams ein. Nach einigen Stunden wird die vom Hg getrennte, stark nach NH_3 riechende Fl. mit W. versetzt, wobei sich neben viel unverändertem Benzalhydrazin das entstandene

[1]) Ber. **33**, 2459—2460.

Benzylhydrazin als Öl abscheidet. Durch Zusatz von verd HCl wird letzteres in das ll. Chlorhydrat, ersteres in unl. Benzaldazin und ll. Diammoniumchlorid übergeführt. Der Eindampfrückstand des Filtrats, bestehend aus Kochsalz, Diammoniumchlorid, Ammoniumchlorid, salzsaurem Benzylamin, salzsaurem Benzylhydrazin, gibt letzteres beim Extrahieren mit heißem, absolutem A. ab. Beim Eindampfen der alkoh. Lsg. werden prismatische Kristalle des Chlorhydrats vom Smp. 111° erhalten, das identisch ist mit dem durch Hydrolyse des Benzalbenzylhydrazons [1]) mittels HCl erhaltenen salzsauren Benzylhydrazins. *Kb.*

Th. Curtius. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine [2]). — Salzsaures Benzylhydrazin und p-Methylbenzylhydrazin liefern bei der Einw. von $NaNO_2$ das sehr beständige *Nitrosobenzylhydrazin*, $C_6H_5CH_2.N(NO).NH_2$, bzw. *Nitroso-p-methylbenzylhydrazin.* Ersteres bildet farblose, geruchlose Blätter oder Nadeln, läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren, zeigt die Liebermannsche Rk. und besitzt stark reduzierende Eigenschaften, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., schwer l. in kaltem Ligroin. Smp. 70°. Letzteres ist dem vorausgehenden sehr ähnlich. Smp. 78°. Die wäss. Lsg. des Nitrosobenzylhydrazins reagiert mit Benzaldehyd erst auf Zusatz von verd. H_2SO_4 unter Bildung von Nitroso-Benzalbenzylhydrazon vom Smp. 89°. Beim Erwärmen des Nitrosobenzylhydrazins mit verd. H_2SO_4 zerfließt es zu Benzylazid: $C_6H_5.CH_2.N(NO).NH_2 = C_6H_5CH_2.N_3 + H_2O$, eine stark lichtbrechende Fl., Sdp.$_{20}$ 85°, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verpuffend, mit A., Ä. mischbar, in W. unl., gegen verseifende Agenzien sehr beständig. Geruch ähnlich dem des Benzylchlorids. *Kb.*

A. Wohl und C. Oesterlin. Über das Benzylhydrazin [3]). — Vff. haben durch Reduktion des Benzalazins mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. das *Benzylidenbenzylhydrazon*, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$, erhalten, weiße Blättchen aus Bzl.-Ligroin, die bei 69 bis 70° unter N-Entw. schmelzen und sich an der Luft zers. Beim Destillieren geht Stilben über. Mit Acetanhydrid in Ggw. von konz. H_2SO_4 entsteht *Acetylbenzalbenzylhydrazin*, farblose, luftbeständige Blättchen aus verd. A., Smp. 79°. Durch verd. HCl im Dampfstrome wird das Hydrazon gespalten: Benzaldehyd destilliert über, während *salzsaures Benzylhydrazin* aus dem eingedampften Rückstande auskristallisiert. Lange, weiße Täfelchen aus A., Smp. 110°. Aus dem HCl-Salz wurde mit Kali das freie *Benzylhydrazin* erhalten, helles, ziemlich dickflüssiges Öl, mischbar mit W., A., Ä., Sdp.$_{41}$ 103°. Beim Aufbewahren tritt langsam Zers. ein. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck bildet sich unter N-Entw. Dibenzyl. Durch Oxydation des HCl-Salzes mit $FeCl_3$ entsteht Benzalazin und Hydrazinsalz, durch Oxydation mit Jod in Ggw. von Bicarbonat neben CO_2 und N Benzyljodid. Durch Einw. von $NaNO_2$ wird das HCl-Salz in *Nitrosobenzylhydrazin* umgewandelt, das nicht den unangenehmen Geruch der aromatischen Nitrosohydrazine hat und sehr beständig ist. Smp. 71°. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Acetanhydrid oder 15%iger NaOH bleibt das Nitrosoderivat unverändert, durch verd. Mineralsäuren wird

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 83; vgl. diesen JB., S. 1641. — [2]) Ber. 33, 2561—2562; vgl. J. pr. Chem. [2] 62, 83; dieser JB., S. 1641. — [3]) Ber. 33, 2736—2741.

es schon in der Kälte unter Verlust von H_2O in *Benzylazimid* übergeführt, leicht bewegliches Öl von eigenartigem Geruch, $Sdp._{22}$ 108°, das bei starker Überhitzung explodiert. *Kb.*

Th. Curtius und A. Lublin. Über Nitrobenzalhydrazine[1]). — Im Gegensatz zu Benzalhydrazin sind die Nitrobenzalhydrazine beständige, gut charakterisierte, leicht darstellbare Verbb. Zur Darst. fügt man die alkoh. Lsg. des Nitrobenzaldehyds zu einem bedeutenden Überschuß von Hydrazinhydrat. Im Exsiccator sind sie haltbar, an feuchter Luft verändern sie sich jedoch ziemlich rasch, und zwar die o-Verb. am leichtesten, wobei wahrscheinlich zunächst Tetrazone und schließlich unter N-Entw. Aldazine entstehen. Die unbeständigen Tetrazone bilden sich auch bei der Oxydation mit HgO. Durch Behandeln mit Säuren werden die Nitrobenzalhydrazine in Aldazine und Diammoniumsalze gespalten. Der Smp. der Nitrohydrazine steigt von der Ortho- zur Para-Verb. Mit Ketonen und Aldehyden vereinigen sie sich zu gut charakterisierten Prodd., die als *Aldoketazine* bzw. gemischte Aldazine bezeichnet werden. *m-Nitrobenzalhydrazin*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH_2$, hellgelbe, anisotrope Täfelchen aus absolutem A., vom Smp. 107°; *m-Nitrobenzaldazin*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.NO_2$, unl. in A. und Ä., anisotrope, schwach gelbe Nädelchen aus Amylalkohol, Smp. 194°; *Di-m-nitrobenzaltetrazon*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:N.N.CH.C_6H_4.NO_2$, die Lsg. des Nitrohydrazins in Bzl. färbt sich auf Zusatz von HgO intensiv rot und hinterläßt beim Verdampfen eine rotbraune, klebrige Masse, die beim Lösen in Bzl. oder Eisessig unter N-Entw. in m-Nitrobenzaldazin übergeht; *m-Nitrobenzalbenzaldazin*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_5$, anisotrope, rechteckige, hellgelbe Täfelchen aus Chlf., Smp. 125°; *m-Nitrobenzalacetaldazin*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.CH_3$, graue, anisotrope Prismen vom Smp. 68° aus A.; *m-Nitrobenzalacetonazin*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:C(CH_3)_2$, farblose, tafelförmige, anisotrope Kristalle aus A., Smp. 91°; *m-Nitrobenzal-o-oxybenzaldazin*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OH$, hellgelbe Kristalle aus Chlf., Smp. 162°. — *o-Nitrobenzalhydrazin*, nadelförmige, hellgelbe, anisotrope Prismen aus A., Smp. 76°, gegen heißen absoluten A. beständig, beim Kochen mit verd. A. geht es in *o-Nitrobenzaldazin* über, Smp. 182°, konz. und verd. Mineralsäuren, sowie Essigsäure spalten es bereits in der Kälte in o-Nitrobenzaldazin und Hydrazinsalz; *Di-o-nitrobenzaltetrazon*, analog der m-Verb.; *o-Nitrobenzalbenzaldazin*, hellgelbe Kristalle vom Smp. 105°: *o-Nitrobenzalacetonazin*, durchsichtige, gelblichweiße, anisotrope Täfelchen aus A., Smp. 70°; *o-Nitrobenzalacetaldazin*, rote Nadeln aus A., die sich vor dem Schmelzen zersetzen. — *p-Nitrobenzalhydrazin*, orangegelbe Prismen aus A.; Smp. 134°, beständiger als die o- und m-Verb., kristallisiert aus 50%igem A. unzers., aber in Ggw. von Säuren geht es nach kurzer Zeit in *p-Nitrobenzaldazin* über, winzige, schwach gelbe, anisotrope Nädelchen aus Eisessig, Smp. 296°; *Di-p-nitrobenzaltetrazon*, analog der m-Verb.; *p-Nitrobenzalbenzaldazin*, blaßgelbe, anisotrope Nädelchen aus Chlf., Smp. 256°; *p-Nitrobenzalacetaldazin*, gelblichgraue Kristalle aus Chlf., Smp. 140° unter Zers.; *p-Nitrobenzalacetonazin*, an-

[1]) Ber. 33, 2460—2466.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Achtes Heft

(Ausgegeben August 1907)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1907

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

Fa.	bezeichnet	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Kb.	„	Professor Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Lw.	„	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Oett.	„	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
P. R.	„	Dr. *P. Rona* in Berlin.
Tr.	„	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	„	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

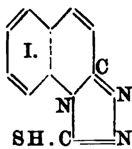
isotrope, lange, gelbe Prismen aus A., Smp. 88°; *p-Nitrobenzalzimtaldazin*, gelbes Pulver aus Chlf., Smp. 169°. *Kb.*

M. Busch und Bruno Weiss. Über as-Dibenzylhydrazine [1]). — Bei einer früheren Arbeit [2]) wurde beobachtet, daß sich o-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat zu Dinitrobenzylhydrazin vereinigten. Die weitere Verfolgung dieser Rk. führte zu den folgenden Ergebnissen: *as-Dibenzylhydrazin*, $(C_6H_5.CH_2)_2N.NH_2$, entsteht beim Erhitzen von Hydrazinhydratlsg. und Benzylchlorid in alkoh. Lsg. und wird aus der eingeengten Lsg. nach Zusatz von W. mit Ä. ausgeschüttelt und dann mit alkoh. HCl als *Dibenzylhydrazindichlorhydrat* in Form von weißen Nädelchen gefällt, schwer l. in W.; leichter l. in A.; Smp. 200°. Mit Alkali erhält man aus der wäss. Lsg. die freie Base, die aus Gasolin in sechsseitigen Säulen kristallisiert. Smp. 65°. Mit NOONa gibt es Dibenzylnitrosamin [3]). Mit Benzaldehyd vereinigt es sich zu dem *Benzylidendibenzylhydrazon*, $(C_6H_5.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_5$, das aus A. in Säulen kristallisiert; Smp. 87°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. Quecksilberoxyd oxydiert Dibenzylhydrazin quantitativ zu Dibenzyl. Die Reduktion von Dibenzylnitrosamin in alkoh. essigsaurer Lsg. mit Zn-Staub ergab Dibenzylamin und Benzylidendibenzylhydrazon. Letzteres entsteht schon beim Erhitzen des Dibenzylhydrazins für sich mit Essigsäure. *Trinitrotribenzylhydrazin*, $(NO_2.C_6H_4CH_2)_2N.NH.CH_2C_6H_4NO_2$, entsteht aus o-Nitrobenzylchlorid und Hydrazin; orangegelbe Prismen, ll. in Chlf., l. in Ä. und Bzl., wl. in A., Smp. 180 bis 181°. Ferner wurde aus der Reaktionsmasse noch *as-o-Dinitrodibenzylhydrazin* isoliert, gelbe Nadeln vom Smp. 94 bis 95°, ll. in A., Chlf., Bzl. Das Pt-Salz bildet gelbe Nadeln, Smp. 142°. Es geht bei der Einw. von HNO_2 in *o-Dinitrodibenzylnitrosamin* [4]) über, gelbe Nadeln, Smp. 126 bis 127°. *Benzylidendi-o-nitrodibenzylhydrazon*, gelbe Säulchen aus A., Smp. 115 bis 116°; ll. in Bzl., Chlf., wl. in A. und Ä. *Formyldi-o-nitrodibenzylhydrazin*, entsteht leicht aus der Base und Ameisensäure beim Erwärmen, weiße Nadeln aus A., Smp. 156°; ll. in Chlf., wl. in Ä., Bzl. Analog erhält man das *Diacetyldinitrodibenzylhydrazin*, gelbe Prismen, Smp. 125 bis 126°. Durch Reduktion der Base mit Zn-Staub in Ggw. von Eisessig entsteht *Acetyl-o-diaminodibenzylhydrazin*, weiße Blättchen aus Bzl., Smp. 153 bis 154°. Durch Essigsäureanhydrid wird es in *Triacetyldiaminodibenzylhydrazin* übergeführt, weiße Blättchen aus A.-Gasolin, Smp. 239°. Die Oxydation von o-Dinitrodibenzylhydrazin mit HgO führt zu dem *o-Dinitrodibenzyl*, gelbe Tafeln, ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in A., Smp. 122°. Die Reduktion der Nitroverb. mit Sn und HCl lieferte *o-Diaminodibenzyl* [5]). *p-Dinitrodibenzylhydrazin*, den vorher beschriebenen Verbb. analog dargestellt, bildet gelbe Nadeln aus A., Smp. 137 bis 138°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Ä.; das salzsaure Salz gelbe Nadeln, Smp. 242°. Mit Benzaldehyd vereinigt es sich zu *Benzylidendinitrodibenzylhydrazon*, kleine gelbe Säulen, Smp. 170°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä. Die Oxydation mit HgO liefert p-Dinitrodibenzyl, Smp. 179°. Die Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Semicarbazid führte zum *o-Dinitrodibenzylsemicarbazid*,

[1]) Ber. 33, 2701—2711. — [2]) Ber. 27, 2897; JB. f. 1894, S. 2281. — [3]) Ber. 19, 3288; JB. f. 1886, S. 862. — [4]) Ber. 24, 3094; JB. f. 1891, S. 987. — [5]) Ann. Chem. 305, 96; JB. f. 1899, S. 1615.

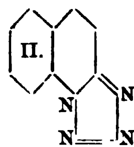
$(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2N . NH . CO . NH_2$, das aus kochendem Eisessig mit etwas W. als farblose Prismen gefällt wurde. Smp. 234°. Daneben entsteht noch in geringen Mengen ein basisches Öl. *Kb.*

W. Marckwald und Erwin Meyer. Über das α-Chinolylhydrazin und seine Derivate[1]). — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung[2]), worin berichtet wurde, daß α- und γ-Chlorchinoline sowie die entsprechenden Pyridine sich mit Hydrazinhydrat bei 150° zu den α- und γ-Chinolylhydrazinen umsetzen, werden die Darst., Eigenschaften und einige unerwartete Rkk. des *α-Chinolylhydrazins* angegeben. Zur Darst. dieser Verb., $C_9H_6N . NH . NH_2$, wird α-Chlorchinolin mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat 6 Stdn. auf 140° erhitzt. In W. und Bzl. in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer l., in A. ll., Smp. 134 bis 135°. Silberlsg. und Fehlingsche Lsg. werden red. Die Verb. ist eine *einsäurige* Base, deren Salze meist in W. ll. sind. *Chloroplatinat*, gelber, kristallinischer Niederschlag vom Smp. 170° unter Zers. *Pikrat*, gelbe, schwer l. Kristalle vom Smp. 187° unter Zers. Weiterhin sind daraus dargestellt worden: *Benzal-α-chinolylhydrazin*, $C_9H_6N . NH . N : CH . C_6H_5$, gelbe, ll. Kristalle, Smp. 151°. *Chloroplatinat*, gelbe, schwer l. Kristalle vom Smp. 185 bis 186°. *Bichromat*, grünlichgelber Niederschlag vom Smp. 220° unter Zers. *Pikrat*, gelbe Kriställchen vom Smp. 198°. *Oxal-α-chinolylhydrazidsäureäthylester*, $C_9H_6N . NH . NH . CO . COOC_2H_5$, aus Chinolylhydrazin und Oxalsäureäthylester in alkoh. Lsg., gelbe, federartig angeordnete Kristalle vom Smp. 174 bis 175°, ll. in heißem A. Als Nebenprod. tritt dabei das *Oxal-di-α-chinolylhydrazid*, $(C_9H_6N . NH . NH . CO—)_2$, auf, weißes, kristallinisches, in A. schwer l. Pulver vom Smp. 251°. *α-Chinolylsemicarbazid*, $C_9H_6N . NH . NH . CO . NH_2$, aus Chinolylhydrazin und Kaliumcyanat, warzenförmig gruppierte Kristalle vom Smp. 202°, ll. in Säuren, schwer l. in kaltem W. *Chloroplatinat*, dunkelgelb. *Pikrat*, gelb, Smp. 189°. *1-α-Chinolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_9H_6N . NH . NH . CS . NH . C_6H_5$, aus Chinolylhydrazin und Phenylsenföl, dunkelgelbe Kristalle vom Smp. 144°, die an der Luft oder beim Umkristallisieren aus 95 %igem A. in ein hellgelb gefärbtes Hydrat von unscharfem Smp. übergehen. *Pikrat*, gelbe Kriställchen vom Smp. 168 bis 169°, schwer l. in A. und W. Beim Erhitzen des Thiosemicarbazids auf 150° wird Anilin abgespalten unter Bildung von *Naphtriazolylmercaptan* (I), weiße Kristalle vom Smp. 261°. Das Mercaptan geht beim Erwärmen mit verd. HNO_3 in das *Nitrat des Naphtriazols* über, farblose Kristalle vom Smp. 202°, ll. in heißem W. Beim Übergießen mit verd. Alkali löst es sich, konz. Alkali fällt nun daraus *wasserhaltiges Naphtriazol* als Öl aus. Durch sehr konz. Alkali wird dem Öl das W. entzogen, wobei es zu weißen Kristallen erstarrt, Smp. 175°. Leichter ist das Naphtriazol durch Erwärmen von wasserfreier Ameisensäure mit Chinolylhydrazin erhältlich. Es ist ll. in W. und A., wl. in Aceton und Ä., reagiert gegen Lackmus neutral. Die Verbb. des Triazols mit Säuren sind daher als Additionsprodd. anzusehen, ähnlich denen, die es mit einigen Metallsalzen zu bilden vermag: *Chloroplatinat*, orangerote Kriställchen vom Smp. 323°. *Bichromat*, orangegelbes, schwer l.



[1]) Ber. 33, 1885—1895. — [2]) Ber. 31, 2496; JB. f. 1898, S. 2406.

Kristallpulver. *Argentonitrat*, weiße Kriställchen vom Smp. 239° unter Zers. Eine Nitrosoverb. konnte nicht erhalten werden. Wird das Chinolylhydrazin in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ versetzt, so scheidet sich alsbald das *Naphtetrazol* (II), ab, wl. in heißem W., ll. in heißem A., Bzl., schwer l. in Ä., verpufft bei der Berührung mit heißem Draht, Smp. 157°. Es geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ quantitativ in Tetrazol, CH_2N_4, über. Neben dem Chinolylhydrazin entsteht bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf α-Chlorchinolin das *α-Hydrazochinolin*, $C_9H_6N.NH.NH.C_9H_6N$, und zwar um so reichlicher, je geringer der Überschuß an Hydrazin war. Die Trennung vom Chinolylhydrazin wird durch Auskochen mit W. bewirkt. Der Rückstand wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in A. am besten mit heißer, verd. Essigsäure umkristallisiert, wobei gelbe Kristalle vom Smp. 229° erhalten werden. Es ist eine zweisäurige Base, das *Chlorhydrat* derselben bildet weiße Nadeln vom Smp. 263°, das *Pikrat* gelbe Kriställchen vom Smp. 244°. Gegen reduzierende Agenzien ist die Hydrazoverb. sehr beständig, aber durch Kochen der salzsauren Lsg. mit Zn-Staub wird sie zum *α-Amidochinolin* red., dessen *Goldchloriddoppelsalz*, gelbe, schwer l. Kriställchen bildet. Smp. 263°. Durch N_2O_3 wird die Hydrazoverb. in 50%iger Essigsäure zum *α-Azochinolin*, $C_9H_6N.N:N.C_9H_6N$, oxydiert, das sich in ziegelroten Blättchen abscheidet, in heißem A. mit tiefroter Farbe l. ist, bei 230 bis 231° schm. und bei höherer Temperatur sublimiert. Die Azoverb., welche durch Zn-Staub zur Hydrazoverb. red. wird, ist eine schwache Base und löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe. Das *Bichromat* fällt als braunroter, kristallinischer Niederschlag; das *Chloroplatinat* als gelbe Kriställchen. *Kb.*



W. Marckwald und M. Chain. Über das α-Lepidylhydrazin und das γ-Chinaldylhydrazin [1]. — *α-Lepidylhydrazin*, das aus α-Chlorlepidin beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat dargestellt wurde, scheidet sich aus heißem W. in weißen Kristallen vom Smp. 145 bis 147° ab. Es ist eine einsäurige Base, deren *Chlorhydrat* weiße und deren *Chloroplatinat* gelbe Kristalle bildet. Aus diesem Hydrazin sind folgende Verbb. hergestellt worden: *Benzyliden-α-lepidylhydrazon*, $C_{10}H_8N.NH.N:CH.C_6H_5$, feine, glänzende Kristalle vom Smp. 150°. *Brenztraubensäure-α-lepidylhydrazon* vom Smp. 215°. *α-Lepidylsemicarbazid*, gelbe Kristalle vom Smp. 215°. *1-α-Lepidyl-4-phenylthiosemicarbazid*, gelbe Kriställchen ohne scharfen Smp., es spaltet bei 180° Anilin ab unter Bildung von *Methylnaphtriazolylmercaptan*, Smp. 280°. *Methylnaphtetrazol*, weiße Kristalle vom Smp. 207°. Als Nebenprod. bei der Darst. des Lepidylhydrazins tritt das *α-Hydrazolepidin* auf, gelbe Kriställchen vom Smp. 265 bis 270°, dasselbe zerfällt bei der Reduktion mit Zn-Staub und HCl in 2 Moll. α-Amidolepidin und geht bei der Behandlung mit N_2O_3 in *α-Azolepidin* über, ziegelrote Blättchen vom Smp. 235°. Die Azoverb. löst sich in verd. Mineralsäuren, bildet meist gut kristallisierte, rot gefärbte Salze und wird beim Kochen mit HCl unter Cl-Entw. zur Hydrazoverb. red. — Um zu einem Hydrazin der Chinolinreihe zu gelangen, wurde γ-Chlorchinaldin mit dem dreifachen Gew. an Hydrazinhydrat 5 Stdn. auf 150°

[1] Ber. **33**, 1895—1899.

erhitzt. Hierbei entstand nur das *γ-Chinaldylhydrazin*, farblose, zu Sternchen vereinigte Aggregate vom Smp. 117 bis 118°. Mit HCl bildet es zwei Salze, das beständige *Monochlorhydrat* und das unbeständige *Dichlorhydrat*. Nachstehende Derivate dieses Hydrazins sind beschrieben: *Benzyliden-γ-chinaldylhydrazon*, Smp. 161 bis 162°, das *Pikrat* desselben fällt in gelben Kriställchen vom Smp. 130°. *Brenztraubensäure-γ-chinaldylhydrazon*, gelbliche Kriställchen vom Smp. 197°. *1-γ-Chinaldyl-4-phenylthiosemicarbazid* vom Smp. 139°. *Kb.*

A. Wohl. Über ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin [1]). — *Nitrosoformylphenylhydrazin*, $C_6H_5.N(NO).NH.CHO$, wird dargestellt, indem man Formylphenylhydrazin mit $NaNO_2$ und etwas H_2O zerreibt und hierauf kalte $1^1/_2$ n-H_2SO_4 zufügt. Es ist farblos, schm. bei 84 bis 85° unter Zers., unl. in W., schwer l. in P.Ä., ll. in organischen Lösungsmitteln und verd. wäss. Alkalien. Im Gegensatz zu anderen Nitrosohydrazinen kann das Nitrosoformylphenylhydrazin in alkoh. Lsg. mittels Natriumamalgam zu einem Formylphenyltriazan red. werden, das der Reaktionsfl. nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd entzogen wird in Form von *Benzylidenformylphenyltriazan*, $C_6H_5.N{<}^{NH.CHO}_{N:CH.C_6H_5}$, das sich in fester Form ausscheidet und aus Bzl. umkristallisiert werden kann, Smp. 182 bis 183° unter Zers. Es löst sich in verd. NaOH und wird unverändert durch HCl wieder gefällt, von rauchender HCl wird es langsam und unvollständig angegriffen, von 3%iger HCl wurde es beim Kochen im Dampfstrom gespalten, wobei zwar Benzaldehyd überdestillierte, aber der Rückstand enthielt neben anderen Prodd. bereits salzsaures Phenylhydrazin. *Kb.*

Hans Rupe und Hans Labhardt. Über unsymmetrische Phenylhydrazinderivate [2]). — Das aus Phosgen und Diphenylamin leicht erhältliche Diphenylcarbaminsäurechlorid vereinigt sich mit *β-Acetylphenylhydrazin* zu *Acetyldiphenyl-β-phenylsemicarbazid* oder *β-Acetylphenylhydrazin-α-carbonsäurediphenylamid*, $C_6H_5.N(NH.COCH_3).CO.N(C_6H_5)_2$, dessen Lsg. in konz. H_2SO_4 mit Oxydationsmitteln dieselbe charakteristische Blaufärbung wie das Diphenylamin gibt, Smp. 189°. Während die Verb. gegen Alkali sehr beständig ist, wird sie durch verd. Säuren glatt verseift zu *Diphenyl-β-phenylsemicarbazid*, farblose Kristalle aus A., Smp. 128°, in verd. Säuren ll., die entstehenden Salze sind indessen wenig beständig. Die aus der Base und Benzaldehyd entstehende *Benzalverb.* kristallisiert aus A. in farblosen, feinen Nädelchen vom Smp. 160 bis 161°. In W. und verd. Mineralsäuren unl. *Kb.*

R. Stollé und A. Benrath. Über einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Überführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl [3]). — Wird *Dibenzoylhydrazin* in alkoh. Lsg. einige Zeit mit KOH gekocht, so entsteht die *Monokaliumverb.* desselben, flache, glänzende Nädelchen, in A. schwer l. In wäss. Lsg. setzt sich diese K-Verb. mit $AgNO_3$ zu der *Monosilberverb.*, schwach gelb gefärbtes, lichtbeständiges

---

[1]) Ber. 33, 2759—2760. — [2]) Daselbst, S. 246—249. — [3]) Daselbst, S. 1769—1770.

Pulver, um. Durch Behandlung der Ag-Verb. mit äth. Jodlsg. entsteht *Azodibenzoyl*, Smp. 117 bis 118°, ll. in Ä. mit roter Farbe, l. in A., unl. in W. *Kb.*

P. Cazeneuve und Moreau. Über die Darstellung von Carbaziden. Einwirkung von Hydrazinen auf Kohlensäurephenylester [1]). — Über diese Arbeit ist bereits nach anderer Quelle referiert worden [2]). *Kb.*

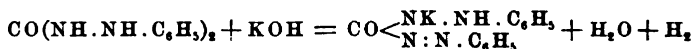
P. Cazeneuve. Über das Diphenylcarbazid, ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen: Cu, Hg, $Fe^{\cdots}$, CrO_3 [3]). — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung [4]) berichtet Vf. über die Anwendung des Diphenylcarbazids zum Nachweis von sehr kleinen Mengen an Cu-, Hg-, $Fe^{\cdots}$-Salzen sowie Chromaten. Zur Verwendung kann nur ein rein weißes Carbazid gelangen, wie man es am besten durch Kristallisation aus Essigsäure oder Aceton und nachfolgendes Trocknen bei 60° erhält. Die zu prüfenden Lsgg. müssen neutral oder nur ganz schwach sauer sein; 10 ccm einer solchen Lsg. werden mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lsg. des *Diphenylcarbazids* in Bzl. geschüttelt, wobei die Emulsion sofort die entsprechende Färbung annimmt. Nach der Entmischung ist die gefärbte Verb. im Bzl. gelöst. *Zum Nachweis des Cu* kann man eine Lsg. desselben von 1 : 10000 oder noch verdünnter anwenden und erhält dann eine violette Färbung, ähnlich der von Jod in Chlf. Die Cu-Lsgg. von 1 : 100000, die mit $K_4Fe(CN)_6$ keine Rk. mehr geben, lassen die Färbung noch deutlich erkennen, wenn die Lsg. neutral ist. Bei Cu-Lsgg. 1 : 1000 oder konzentrierter genügt es, einige Tropfen einer 1%igen, frisch bereiteten alkoh. Lsg. des Carbazids zuzufügen, um sofort eine intensiv violette Färbung hervorzurufen, die mit Chlf., Bzl. oder CS_2 ausgeschüttelt werden kann. Auf Zusatz einer Spur Eisessig bleibt die Färbung bestehen und verschwindet erst bei stärkerem Ansäuern. Auch ein Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ verändert die Färbung des Bzl. nicht, während die mit $Fe^{\cdots}$-Salzen erhältliche rote Bzl.-Lsg. gegen Eisessig und $K_4Fe(CN)_6$ nicht beständig ist. *Die Untersuchung auf Hg* ist derjenigen auf Cu analog. Die neutralisierten $Hg^{\cdot}$- oder $Hg^{\cdot\cdot}$-Lsgg. geben mit einer 1%igen alkoh. Lsg. des Carbazids sofort eine blaue Färbung, die mit Bzl., Chlf. oder CS_2 ausgeschüttelt werden kann. Die Lsgg. von 1 : 10000 oder 1 : 100000 lassen sich beim Schütteln mit benzolischer Carbazidlsg. noch gut erkennen. Neben der charakteristischen Färbung zeigen die Hg-Verbb. noch die Eigentümlichkeit, daß sie in einer Konz. von 1 : 10000 gegen HNO_3 eine gewisse Stabilität aufweisen. *Ferrisalze* in Lsgg. von 1 : 1000, 1 : 10000 und 1 : 100000 geben mit benzolischer Carbazidlsg. eine pfirsichrote Färbung, die auf Zusatz von Eisessig oder $K_4Fe(CN)_6$ indessen zerstört wird. Die Rk. eignet sich insbesondere zum Nachweis von Spuren an Fe, da sie noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 auftritt, wo $K_4Fe(CN)_6$ versagt, aber sie ist weniger empfindlich als die Rk. mit Cu- und Hg-Salzen. *Zur Prüfung auf Chromate* eignet sich bekanntlich die Rk. mit H_2O_2, welche bei einer Verdünnung von 1 : 10000 wohl die CrO_3 noch erkennen läßt, aber bei einer Verdünnung von 1 : 100000 nicht mehr. Die Rk. mit Diphenylcarbazid ist indessen weit

---

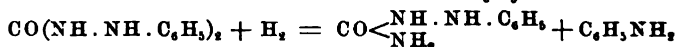
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 51—54. — [2]) Compt. rend. 129, 1254—1257; JB. f. 1899, S. 2497. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 701—706; Compt. rend. 131, 346—347. — [4]) Vgl. vorausgehendes Referat.

empfindlicher. Fügt man zu einer stark mit Essigsäure oder HCl angesäuerten Lsg. des Chromats pulverisiertes Carbazid, so tritt beim Umschütteln eine prächtige Violettfärbung auf, die durch Schütteln mit Bzl. der wäss Lsg. nicht entzogen werden kann. Mit 10 ccm einer Lsg. von Bichromat 1:1000000 ist die Färbung noch sichtbar. Selbst bei einer Verdünnung von 1:10000000 ist sie zu erkennen, wenn auf 500 ccm etwa 0,1 bis 0,2 Carbazid und 2 ccm konz. HCl zugesetzt werden. Andere Metalle, wie Zn, Pb usw., können in relativ konz. Lsgg. bisweilen auch mit einer kalt gesättigten Lsg. des Carbazids in Bzl. nach längerem Umschütteln Rosafärbungen geben, so liefert z. B. die Lsg. von Zinkacetat 1:1000 eine analoge Färbung wie die Lsg. von Kupferacetat 1:1000000. In diesen Fällen müssen zuvor Trennungsmittel angewendet werden. Silber- und Goldsalze können auch in der Bzl.-Lsg. des Reagenses eine leichte Färbung hervorrufen, aber die Abscheidung von metallischem Au oder Ag läßt in diesem Falle keinen falschen Schluß zu. *Kb.*

P. Cazeneuve. Untersuchungen über das symmetrische Diphenylcarbazid. Organo-metallische Verbindungen des Diphenylcarbazons [1]). — *Diphenylcarbazon*, $CO<\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\N:N.C_6H_5\end{matrix}$, das aus Diphenylcarbazid, $CO(NH.NH.C_6H_5)_2$, durch Oxydation mittels MnO_2, HgO, PbO_2 oder durch Einw. von alkoh. KOH [2]) entsteht, gibt organo-metallische Verbb., von denen hauptsächlich die mit Cu- und Hg-Salzen erhältlichen Cupro- und Mercuroderivate bemerkenswert sind. Diese organo-metallischen Verbb. gehen in gewissen organischen Lösungsmitteln, wie $CHCl_3$ oder C_6H_6, unter Verlust des Metalls in das noch unbekannte *Carbodiazid*, $CO(N_2.C_6H_5)_2$, über, das ferner sich sehr leicht sowohl aus Diphenylcarbazid als auch aus Diphenylcarbazon mittels Silberacetat darstellen läßt. Zur Darst. des *Diphenylcarbazonkaliums* wurden 15 g Carbazid mit 15 g KOH und 200 g 93%igem A. 1/4 Std. gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert die Verb. in Form glänzender, dunkelvioletter Blättchen mit braunrotem Reflex aus. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:



$$CO(NH.NH.C_6H_5)_2 + KOH = CO<\begin{matrix}NK.NH.C_6H_5\\N:N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O + H_2$$



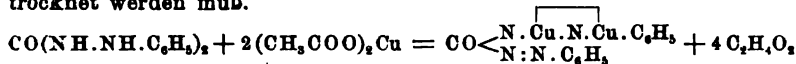
$$CO(NH.NH.C_6H_5)_2 + H_2 = CO<\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5NH_2$$

Dieselbe Verb. entsteht auch beim Erwärmen von 2 g K mit 12 g Diphenylcarbazid in 500 g Toluol. Die Rk. ist sehr lebhaft und nach 1/2 Std. beendet. Das ausgeschiedene amorphe, violette Pulver wurde aus alkalihaltigem A. umkristallisiert. Die Verb. ist l. in W., A., Chlf. mit violettroter Farbe, wl. in Ä. und Bzl. Die wäss. oder alkoh. Lsg. verändert sich in Ggw. eines kleinen Überschusses an Alkali sehr rasch, die violettrote Farbe geht in Gelb über und es bilden sich neben K_2CO_3 verschiedene Körper, darunter Carbodiazid. Verd. H_2SO_4 fällt aus der wäss. Lsg. des K-Salzes Diphenylcarbazon. Analog wurde das *Diphenylcarbazonnatrium* dargestellt, braunrote Flitter, l. in. W., A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. *Diphenylcarbazon-Zink*, *-Blei* usw. Die erwähnten Alkali-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 592—600; Compt. rend. **130**, 1478—1479 u. 1561—1563. — [2]) Ann. Chem. **263**, 274; JB. f. 1891, S. 1272.

diphenylcarbazonverbb. setzen sich in wäss. Lsg. mit Metallacetatlsgg. zu den entsprechenden Diphenylcarbazonsalzen um. Das Zn-, Pb-, $Fe^{\cdot\cdot}$-Ni-, Co-, Cd-Salz ist kirschrot, das $Cu^{\cdot\cdot}$-Salz violett, das $Hg^{\cdot\cdot}$-Salz blau, das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz braun, das Pt-Salz rotviolett. Diese Verbb., die als echte Lackfarbstoffe angesehen werden können, sind l. in A., Bzl., CS_2, sll. in Chlf., weniger in Ä. Die Alkaloidsalze geben mit Diphenylcarbazonalkali keine Niederschläge. Die Silbersalze liefern eine blauviolette Verb., die sich aber in der Kälte alsbald unter Abscheidung von metallischem Ag zers. Ebenso verhält sich eine Goldlsg. Die Lacke kristallisieren nicht aus ihren Lösungsmitteln und zers. sich in der Hitze unter oder bei 100° sehr lebhaft oder explosionsartig, ähnlich der Zers. der Diazoverbb. *Cuprodiphenylcarbazon* entsteht beim Eingießen einer Lsg. von 12 g Diphenylcarbazid mit 500 g A. in eine auf 5° abgekühlte Lsg. von 20 g neutralem, kristallisiertem Kupferacetat mit 2 l W. als dunkelvioletter Niederschlag, der mit Eiswasser rasch gewaschen und im Vakuum getrocknet werden muß.



$$CO(NH.NH.C_6H_5)_2 + 2(CH_3COO)_2Cu = CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N.Cu.N.Cu.C_6H_5}{N:N.C_6H_5}} + 4\,C_2H_4O_2$$

Die Verb. zers. sich bereits unter 100° explosionsartig, ist unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., CS_2, sll. in Chlf. Die violette Lsg. in Chlf. verändert sich allmählich, besonders in Ggw. von wenig A., indem sich unter Abscheidung von Cu_2Cl_2 das bereits erwähnte Carbodiazid bildet, welches nach Verdampfung der grünlich gewordenen Chlf.-Lsg. und Behandlung des Rückstandes mit heißem W. aus A. umkristallisiert wird. Auch das feste Cuprodiphenylcarbazon verändert sich allmählich an feuchter Luft und löst sich dann nur teilweise, sowie mit grünlicher Farbe in seinen Lösungsmitteln. Durch HNO_3 wird das Cuprosalz heftig angegriffen, durch konz. H_2SO_4 und HCl erleidet es in der Kälte eine Umlagerung, über die später berichtet wird. Infolge der intensiv violetten Färbung des Cuprodiphenylcarbazons ist das Diphenylcarbazid in wäss.-alkoh. Lsg. ein vorzügliches Reagens auf Kupfersalze, da es an Empfindlichkeit die Rk. mit $K_4Fe(CN)_6$ übertrifft. *Mercurodiphenylcarbazon* bildet sich analog dem Cuproderivat aus 1 Mol. Mercuriacetat und 2 Moll. Diphenylcarbazid als intensiv blauer, selbst in Ggw. konz. Säuren sehr stabiler Niederschlag. Es oxydiert sich nicht wie das Cuproderivat und ist auch in der Hitze beständig, da es sich erst über 100° zers., unl. in W., l. in A., Bzl., CS_2, wl. in Ä., aber ll. in Chlf. Allmählich erleidet der Körper eine mol. Umwandlung und wird dann unl. in seinen Lösungsmitteln. Auch die blaue Lsg. der Verb. in Bzl. entfärbt sich allmählich und wird gelblich, wobei sich metallisches Hg sowie Carbodiazid bilden. Eine besondere Eigenschaft des Diphenylcarbazids ist seine Fähigkeit, sich direkt mit Hg bei höherer Temperatur zu verbinden. Streut man es auf Hg, das auf 170 bis 200° erhitzt ist, so bildet sich sofort ein intensiv dunkelviolett gefärbter Körper, der sich nach dem Erkalten in Chlf. löst. Die Rk. geht bei dem Smp. des Körpers, 165 bis 170°, vor sich. Über 200° schwärzt und zers. sich die Verb. Die Identität mit der voraus beschriebenen blauen Verb. ist noch nicht festgestellt. Diphenylcarbazon greift das Hg unter denselben Umständen ebenfalls an. Die blaue Verb. gibt das Diphenylcarbazid aber nur mit den aus organischen Säuren gebildeten Salzen des Hg und mit $Hg(NO_3)_2$, denn mit $HgCl_2$ entsteht

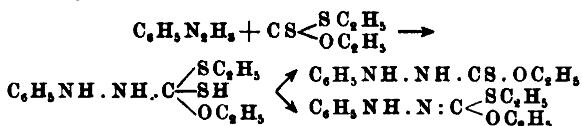
eine mol. Verb., und mit dem Bromid, Jodid sowie Cyanid scheint überhaupt keine Rk. einzutreten. Im zweiten Teil der Mitteilung bemerkt Vf., daß die Gruppe CONH einen sauren Charakter haben muß, obwohl sie die Carbonate nicht zers., und weist auf den Zusammenhang der beschriebenen Cu-Verb. mit den von Meunier[1]) aus Diazoamidobenzol, sowie auf die Ähnlichkeit mit der von Combes aus Acetylaceton erhaltenen Cu-Verb. hin. *Kb.*

P. Cazeneuve und P. Sisley. Über die Färbeeigenschaften des Diphenylcarbazons[2]). — Das farblose *Diphenylcarbazid*, $CO(NH.NH.C_6H_5)_2$, geht bei der Oxydation in das gelb gefärbte *Diphenylcarbazon*, $CO{<}{NH.NH.C_6H_5 \atop N:N.C_6H_5}$, und weiterhin in das farblose Carbodiazid, $CO(N:N.C_6H_5)_2$, über. Eine cyklische Konstitution, wie $CO{<}{NH.N.C_6H_5 \atop NH.N.C_6H_5}$, kann dem Carbazon nicht zukommen, das es mit Zn-Staub oder Kalium wieder in Carbazid verwandelt werden kann. Das Carbazon ist also ein unsymmetrischer Körper, der die Azogruppe als Chromophor und die Gruppe CO.NH als auxochrome Gruppe enthält, die gegenüber der Faser die gleiche Rolle spielt wie etwa die Phenolgruppen, da sie einen sauren Charakter hat, was die voraus beschriebenen Metallverbb. des Carbazons beweisen. Obwohl das Carbazon ein praktisches Interesse nicht hat, mögen indessen einige Tatsachen angeführt werden. Es wird direkt auf Seide oder Wolle in neutralem oder schwach essigsaurem Bade fixiert. Das Färbevermögen ist schwach. In Ggw. von Mineralsäuren färbt es überhaupt nicht. Die erhaltene Nuance ist wenig stabil, da sie schon beim Trocknen der Faser in schmutziges Braun umschlägt. Die mit basischem $ZnCl_2$, Pb-Acetat, $SbCl_3$, $SnCl_2$, Alaun, $MnCl_2$ und $CrCl_3$ gebeizte Faser färbt sich in Nuancen von Rosa bis Kirschrot mit mehr oder weniger Violett. Die Färbungen sind mit Ausnahme der Bleibeize wenig beständig, sie werden zerstört durch eine Avivage mit Essigsäure, der nur die Zinnbeizefärbung widersteht, die aber durch HCl zerstört wird. Kupferbeize auf Seide gibt ein sehr unbeständiges, dunkles Granatrot, Silbersalze auf Seide geben eine violette Färbung, die sich aber fast augenblicklich unter Abscheidung von metallischem Ag verändert; Ferrosalze liefern ein sehr intensives, aber sehr vergängliches Granatrot, während die Ferribeizen keine Färbungen geben; Mercurosalze rufen ein schönes Violettblau hervor; Mercurisalze geben ein weniger stabiles und weniger schönes Violettrot. Diphenylcarbazonkalium selbst färbt in neutralem Bade Seide weinrot, die Färbung ist aber gegen Säuren sehr unbeständig und schlägt schon beim Trocknen der Seide in ein schmutziges Braun um. Von allen Beizen beansprucht die Mercurobeize die meiste Beachtung. Am besten geht man dabei vom Mercurisalz und Diphenylcarbazid aus. Man beizt die Seide bei 50 bis 60° in einem Bade, das im Liter 5 g $Hg(NO_3)_2$ enthält, spült mit W. und färbt hierauf in mit Säure coupiertem Bastseifenbade mit einer wäss.-alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazid, worauf man spült und schwach aviviert. Die Seide ist dann sehr gut violett gefärbt. Die Färbung ist gegen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 103; dieser JB., S. 1610. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 769—771.

schwache Säuren beständig, widersteht starkem Walken und einem heißen Seifenbade mit 5 g Seife pro Liter, sie ist ferner waschecht, aber ebenso wenig lichtecht wie die Tetraäthylsafraninfärbung. *Kb.*

Henry L. Wheeler und Bayard Barnes. Über die molekulare Umlagerung der Thioncarbaminsäure-, Thioncarbanilsäure- und Thioncarbazinsäureester: β-Alkyl-α-μ-diketotetrahydrothiazole [1]). — Im Anschluß an eine frühere Untersuchung [2]) über die leichte Umlagerung der Thioncarbaminsäureester, $H_2N.CS.OR$, in die isomere Thiolverb., $H_2N CO.SR$, durch die Ggw. von Alkylhaloiden berichten Vff. über das Verhalten von gewissen monosubstituierten Xanthogenamiden, XNH.CS.OR, unter ähnlichen Bedingungen, sowie über die Darst. einiger Homologen der sog. Senfölessigsäure oder α-μ-Diketotetrahydrothiazole. Wenn X in der obigen Formel C_6H_5— ist (Thioncarbanilsäureester), dann reagieren diese Verbb. weniger leicht als die nicht substituierten Thioncarbaminsäureester, denn mit CH_3J und C_2H_5J muß länger erhitzt werden, und mit Isobutyljodid tritt überhaupt keine Umlagerung ein. Weiterhin wurden untersucht die Phenylthioncarbazinsäureester, $C_6H_5.NH.NH.CS.OR$, in denen also X durch C_6H_5NH ersetzt ist. Letztere wurden erhalten durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dithiokohlensäureester, wobei ein fester und ein öliger Körper entstand, von denen der erstere der *Phenylthioncarbazinsäureester* war.



Dieser Ester reagiert leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit CH_3J, C_2H_5J, $C_6H_5CH_2Cl$ unter Bildung der entsprechenden *Phenylthiolcarbazinsäureester* [3]): $C_6H_5.NH.NH.CS.OC_2H_5 + RJ = C_6H_5.NH.NH.CO.SR + C_2H_5J$. Mit Phosgen in Toluol liefert der Phenylthioncarbazinsäureäthylester *Äthoxyphenylthiobiazolon*, $C_6H_5.N$—N / $OC.S.C.OC_2H_5$; mit Benzoylchlorid das *Benzoylderivat*, $C_6H_5.N(COC_6H_5).NH.CS.OC_2H_5$, l. in Alkali, stabil gegen kochende Säuren und Alkalien; mit Alkyljodiden in Ggw. von alkoh. Kali indessen das schon oben erwähnte, bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Dithiokohlensäureester entstehende ölige *Hydrazon*:



Wird das Hydrazon mit Thiobenzoësäure behandelt, so tritt zunächst eine Kondensation ein, dann spaltet sich das Prod. in Phenylthiolcarbazinsäureäthylester und Thiobenzoësäureester:

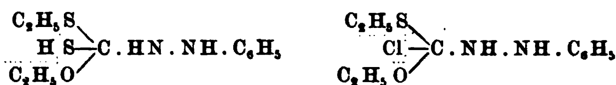


Analog reagiert Thioessigsäure. Das Hydrazon geht bei 125° beim Einleiten von H_2S in Thioncarbazinsäureäthylester, beim Behandeln mit HCl

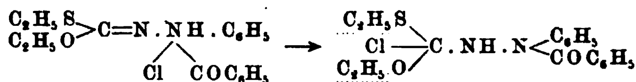
---

[1]) Amer. Chem. J. **24**, 60—82. — [2]) Daselbst **22**, 141; JB. f. 1899, S. 1390. — [3]) J. pr. Chem. **60**, 242; JB. f. 1899, S. 2280; Ber. **28**, 2635; JB. f. 1895, S. 2312.

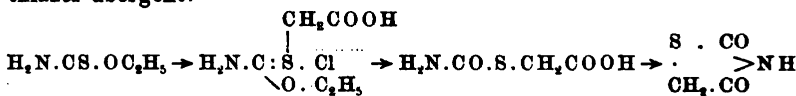
in Bzl.-Lsg. in den Thiolester über. Diese Rkk. erklären Vff. durch Zerfall von intermediär entstehenden Additionsprodd.:



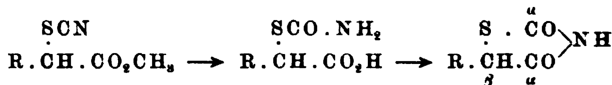
Mit Acetyl- und Benzoylchlorid reagiert das Hydrazon sehr energisch unter Bildung von C_2H_5Cl und eines N-Acylderivates:



Ebenso wie mit Halogenalkylen reagiert Xanthogenamid mit Monochloressigsäure, wobei zunächst Carbaminthiolglycolsäure entsteht, die unter Wasserverlust alsdann in die ringförmige Verb. α-μ-Diketotetrahydrothiazol übergeht:



Während nun die Säuren $X.CH_2.COOH$ und $X.CH_2.CH_2.COOH$ leicht mit Xanthogenamiden und Phenylxanthogenamiden reagieren, trifft dies bei den Säuren $R.CH_2X.COOH$ und ihren Estern, welche die Homologen des Thiazols liefern sollten, nicht zu, denn ein großer Teil des Xanthogenamids erleidet hierbei eine Umlagerung in den korrespondierenden Thiolester, der sich alsdann weiter zers. unter Bildung von Cyanursäure, Thiolsäure und anderen Prodd. Dagegen sind die α-Sulfocyanderivate der niederen Fettsäureester zu dieser Umlagerung unter dem Einfluß von HCl geeignet, insbesondere geben der Methyl- und der Äthylester gute Ausbeuten an β-Alkyl-α-μ-diketotetrahydrothiazolen:



Phenylthioncarbazinsäureäthylester, $C_6H_5.NH.NH.CS.OC_2H_5$, Nadeln vom Smp. 72 bis 74° aus A., l. in Alkali und mit Säuren wieder fällbar. *Phenylthiolcarbazinsäuremethylester*, $C_6H_5.NH.NH.CO.SCH_3$, farblose Nadeln vom Smp. 152°. *Phenylthiolcarbazinsäureäthylester*, Nadeln vom Smp. 112°, unl. in Alkali. Beide Thiolester geben beim Erhitzen mit Anilin Carbanilid. *Phenylthiolcarbazinsäurebenzylester*, Nadeln aus A., Smp. 170°. *Äthoxyphenylthiobiazolon*, farblose Prismen aus A., Smp. 38°. Zur Darst. des *Phenylthioncarbazinsäuremethylesters*, $C_6H_5.NH.NH.CS.OCH_3$, wurde Dithiokohlensäuremethyläthylester, $CH_3O.CS.SC_2H_5$, mit Phenylhydrazin erwärmt. Wird nun der ölige Rückstand mit Ä. und Alkali behandelt, so scheidet sich zunächst der oben erwähnte Thiolcarbazinsäuremethylester vom Smp. 152° aus, während aus der alkalischen Lsg. auf Zusatz von HCl der *Thionester* ausfällt, gelbe Prismen aus A., Smp. 113°. Die äth. Lsg. enthält das Hydrazon, $C_6H_5NH.N:C<^{OCH_3}_{SC_2H_5}$, das sich aber bei der Dest. im Vakuum zersetzte. *α-Benzoylphenylthion-*

carbazinsäureäthylester, farblose Pyramiden aus A., Smp. 173°. Das Na-Salz des Thionesters bleibt beim Verdampfen einer Lsg. des Esters in alkoh. NaOH im Vakuum als gelbrotes Pulver zurück und liefert mit Benzoylchlorid das vorstehende Benzoylderivat. Als Nebenprod. bei der Darst. des Phenylthioncarbazinsäureäthylesters entsteht auch das *Phenylhydrazon* des *Diäthylthiokohlensäureesters*, $C_6H_5NH.N:C<{OC_2H_5 \atop SC_2H_5}$, das indessen besser erhalten wird durch Behandlung einer alkoh. Lsg. des Phenylthioncarbazinsäureesters mit KOH und C_2H_5J bei gewöhnlicher Temperatur, $Sdp._{20}$ 198°. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine granatrote Färbung. Durch Behandlung des Öles mit H_2S während 2 Stdn. bei 125° wird es in den bei 73° schm. Thionäthylester umgewandelt. Beim längeren Erwärmen des Hydrazons mit Thiobenzoësäure auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten der Phenylthiolcarbazinsäureäthylester vom Smp. 112° aus, während im Filtrat das *Äthylthiolbenzoat*, $C_6H_5.COSC_2H_5$, enthalten ist, dessen Sdp. entgegen früheren Angaben[1]) bei 253° liegt. Mit Benzoylchlorid vereinigt sich das Hydrazon zu dem *α-Benzoylphenylthiolcarbazinsäureäthylester*, $C_6H_5.N(COC_6H_5).NH.CO.SC_2H_5$, Smp. 138 bis 139°, l. in Alkali und mit Säuren wieder fällbar. Mit Acetylchlorid reagiert das Hydrazon selbst in Bzl.-Lsg. heftig, das Prod. wurde nicht weiter untersucht. Mit CH_3J reagiert das Hydrazon ebenfalls in der Kälte unter Abscheidung eines kristallinischen Körpers. *Thioncarbanilsäuremethylester*, $C_6H_5NH.CS.OCH_3$, durch längeres Erwärmen von Phenylsenföl mit Methylalkohol auf dem Wasserbade erhältlich, schm. bei 95 bis 96°[2]) nach dem Kristallisieren aus A., gibt mit Thalliumhydrat einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird, beim Kochen in alkoh. Lsg. mit HgO tritt Entschwefelung ein unter Bildung von Carbanilid. Durch Erwärmen des Esters mit CH_3J wird derselbe in *Thiolcarbanilsäuremethylester*, $C_6H_5.NH.CO.SCH_3$, umgelagert, farblose Blättchen aus A., Smp. 81 bis 82°. Dieselbe Verb. kann auch durch Erwärmen von Phenylthioncarbaminsäureäthylester mit CH_3J erhalten werden. Mit TlOH gibt der Ester einen rotgelben Niederschlag, der beim Kochen nicht schwarz wird, mit Pb- und Ag-Nitrat weiße Niederschläge, in konz. H_2SO_4 löst er sich und wird durch W. wieder gefällt. *Thioncarbanilsäureätylester*[2]), aus Senföl und Äthylalkohol, geht bei der Behandlung mit C_2H_5J in den *Thiolcarbanilsäureäthylester* über, farblose Nadeln aus A., Smp. 71 bis 73°. *Thioncarbanilsäureisobutylester* erhielten Vff. durch Erhitzen von 10 g Phenylsenföl mit Isobutylalkohol im geschlossenen Rohr auf 115 bis 125° während 3 Stdn., lange, farblose Prismen aus A., Smp. 77 bis 78°. Durch Erhitzen des Esters mit Isobutyljodid auf 125 bis 140° tritt keine Umwandlung ein. *Thioncarbaminsäureäthylester*, $H_2N.CS.OC_2H_5$, und Monochloressigsäure geben beim Erhitzen in mol. Mengen auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der C_2H_5Cl-Entw. die *Carbaminthiolglycolsäure*, $H_2N.CO.SCH_2COOH$. Die Masse wurde nach dem Abpressen mit Ä. aufgenommen, filtriert und der nach dem Verdampfen des Ä. verbleibende Rückstand mit Bzl. extrahiert. Die Säure kristallisiert aus W. und Ä., schm. bei

---

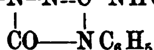
[1]) J. pr. Chem. [2] 31, 471; JB. f. 1885, S. 1226. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 461; JB. f. 1899, S. 1585.

135 bis 136° unter Aufbrausen. Die Ausbeute ist gering, da nebenbei Thioglycolsäure, Thioläthylcarbamat und Cyanursäure entstehen. *Thioncarbaminsäureisoamylester* und Chloressigsäure vereinigen sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade zum *α-μ-Diketotetrahydrothiazol* oder Senfölessigsäure, sechsseitige Prismen aus Ä., Smp. 123 bis 125°. Leichter entsteht diese Verb. beim Kochen des Sulfocyanessigesters mit konz. HCl, $Sdp._{19}$ 178,5 bis 179,5°. Das *Ag-Salz* ist ein hellgelbes Pulver und setzt sich, in Ä. oder Bzl. suspendiert, mit CH_3J um zu dem *N-Methyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*, das nach der Dest. im Vakuum bei 37 bis 39° schm. Beim Behandeln mit NaOH und $AgNO_3$ in wäss. Lsg. geht es unter Entw. von CO_2 in das Silbersalz der Thioglycolsäure, $AgS.CH_2.COOAg$, über. Thioncarbanilsäureäthylester und Chloressigsäure vereinigen sich zu *N-Phenyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*, farblose Nadeln aus A., Smp. 147 bis 148°. Gemeinschaftlich mit G. K. Dustin wurde aus Thiocarbanilsäureester und α-Brompropionsäureäthylester das *N-Phenyl-α-μ-diketo-β-methyltetrahydrothiazol*, farblose Nadeln aus A., Smp. 103°, dagegen mit α-Bromisobuttersäureäthylester der *Carbanil-α-thioisobuttersäureäthylester*, $C_6H_5.NH.CO.SC(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 79 bis 81°, erhalten. Letzterer erleidet beim Kochen mit konz. HCl keine Veränderung. Die nachstehend erwähnten Sulfocyanderivate der Fettsäureester wurden durch Erwärmen der korrespondierenden α-Bromester mit KCNS in alkoh. Lsg. erhalten, dieselben sind Öle mit widerlichem Geruch, im Vakuum destillierbar. — Versuche von Leeds Mitchell. *Sulfocyanessigsäuremethylester*, $NCS.CH_2.COOCH_3$, $Sdp._{16}$ 120 bis 122°. *Äthylester*, $Sdp._{15}$ 118 bis 122°. *Isoamylester*, $Sdp._{17}$ 145 bis 147°. Der Methylester geht beim Kochen mit konz. HCl in Senfölessigsäure über. — Versuche mit G. K. Dustin. *α-Sulfocyanpropionsäuremethylester*, $CH_3.CH(SCN)COOCH_3$, $Sdp._{15-16}$ 104 bis 106°. *Äthylester*, $Sdp._{16}$ 107 bis 108°. *Isobutylester*, $Sdp._{15}$ 130 bis 131°. *Isoamylester*, $Sdp._{15}$ 141,5°. Der Methylester wird durch Erwärmen mit konz. HCl in *β-Methyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol* umgewandelt, farblose Blättchen aus Bzl., Smp. 46 bis 47°. — Versuche mit L. B. Gray. *α-Sulfocyanisobuttersäuremethylester*, $(CH_3)_2.C(SCN).COOCH_3$, $Sdp._{17}$ 101 bis 102°. *Äthylester*, $Sdp._{22}$ 111 bis 115°. *Isobutylester*, $Sdp._{21}$ 132 bis 133°. *Isoamylester*, $Sd._{16}$ 135,5 bis 136°. Der Methylester geht bei Behandlung mit konz. HCl in *β-Dimethyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*, über, Prismen vom Smp. 79 bis 80° aus W. Der Amylester reagierte nicht in diesem Sinne. — Versuche mit H. A. North. *α-Sulfocyanbuttersäuremethylester*, $C_2H_5.CH(SCN).COOCH_3$, $Sdp._{23}$ 125°. *Äthylester*, $Sdp._{28}$ 134 bis 136°. *Isoamylester*, $Sdp._{23}$ 158 bis 160°. Der Methyl- oder Äthylester wird durch Erwärmen mit konz. HCl in *β-Äthyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol* umgewandelt, Prismen aus Bzl. und Ligroin, Smp. 63 bis 65°. — Versuche mit W. H. Buell. *α-Sulfocyanisovaleriansäuremethylester*, $(CH_3)_2CH.CH(SCN).COOCH_3$, $Sdp._{23}$ 119 bis 121,5°. *Äthylester*, $Sdp._{19}$ 126 bis 128°. *Isobutylester*, $Sdp._{19}$ 145 bis 147°. *Isoamylester*, $Sdp._{14}$ 151 bis 152°. Durch Behandlung dieser Ester mit HCl entstanden nur ölige Prodd., die sich bei der Dest. im Vakuum zersetzten. *Kb.*

C. Schall. Über Phenylhydrazocarbo- und -dicarbodiimide (Anilguanidine und Biguanide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel-

schen Dicarbobase[1]). — Aus der schon früher[2]) dargestellten Verb. aus Carbodiphenylimid und α-Benzoyl-β-acetylphenylhydrazin wurde nach zweimaliger Kristallisation aus A. eine sauerstofffreie Verb. erhalten. Vorteilhafter als früher[3]) läßt sich die Wesselsche Dicarbobase aus Phenylhydrazin und Triphenylguanidin darstellen. Neue Aufklärung über deren Spaltungsprod. $C_{20}H_{15}N_4O(C_2H_3O)$ (a. a. O., S. 1182) gibt die Reduktion mit Na. Es bildet sich dabei in kleinen Mengen ein Triphenylmethanfarbstoff. Der Ringsauerstoff ist daher an ein C-At. gebunden. Die Anwesenheit einer CO-Gruppe in der Verb. wird durch deren Synthese aus Anilguanidin und Phosgen bestätigt und für die Verb. die Formel

C_6H_5–N–N=C–NHC_6H_5



CO——NC_6H_5 angenommen. *Phenylhydrazocarbo-di-p-tolylamin*, $C_6H_5NH.NH.C.(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, Smp. 168 bis 170°, Wessel[4]) fand 138°. Geht leicht über in das *Azoderivat*, $C_6H_5N{=}NC.(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, Smp. 115°, tiefrote Nadeln. *Monoacetylphenylhydrazon-di-p-tolylguanidin*, $C_6H_5NH.N(C_2H_3O)C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, weiße Nadeln, Smp. 200°. Mit alkoh. Natron geht es in das Anil-di-p-tolylguanidin über. *Dibromderivat*, Smp. 215°. *Phenylhydrazodicarbo-di-p-tolylamin*, Smp. 170 bis 171°, Blättchen. Das *Monoacetylderivat* stellt Nadeln dar vom Smp. 156°. *Kb.*

M. Busch und E. Lingenbrink. Über Hydrazone der Dithiokohlensäureester[5]). — Die Ester der Dithiocarbazinsäuren enthalten infolge ihrer ausgeprägt sauren Natur und ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Halogenalkyl die Hydrosulfürgruppe, ferner lassen sie sich in Biazolderivate überführen[6]). Hieraus ergibt sich für diese Ester die Konstitution: $R.NH.N:C{<}^{S.Alph}_{SH}$. Da sich jedoch eine glatte Abspaltung von Hydrazin aus diesen Estern entgegen den Erwartungen nicht durchführen läßt, ist auch die normale Carbonsäureformel R.NH.NH.CS.SAlph diskutierbar. Wenn jedoch die SH-Gruppe alkyliert wird, so entstehen die Hydrazone von Dithiokohlensäureestern der allgemeinen Form $R.NH.N:C(S.Alph)_2$, die durch Mineralsäuren eine den Hydrazonen eigene, hydrolytische Spaltung in Hydrazin und Dithiokohlensäureester erleiden, von denen die letzteren zumeist in CO_2 und Mercaptan zerfallen. Die Hydrazone sind im Gegensatz zu den Monalphylestern der Dithiocarbazinsäuren basischer Natur und sind schwer in kristallisierter Form zu isolieren. Sie lassen sich direkt aus den Kalisalzen der Dithiocarbazinsäuren gewinnen, wenn diese in verd. alkoh. Lsg. mit der doppelten mol. Menge Jodalkyl behandelt werden. Der Imidwasserstoff in den Hydrazonen läßt sich durch die Nitrosogruppe sowie den Acetylrest ersetzen. *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-o-nitrobenzylesters*, $C_6H_5NH.N:C{<}^{S.CH_3}_{S.CH_2.C_6H_4.NO_2}$, aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester und o-Nitrobenzylchlorid, kristallisiert aus Äthergasolin in großen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom Smp. 60 bis 61°, ll. in Bzl.

[1]) J. pr. Chem. [2] 61, 440—448. — [2]) Daselbst [2] 58, 463; JB. f. 1898, S. 1665. — [3]) Ber. 26, 1180; JB. f. 1893, S. 1947. — [4]) Ber. 21, 2274; JB. f. 1888, S. 1227. — [5]) J. pr. Chem. [2] 61, 336—344. — [6]) Ber. 32, 2620; JB. f. 1899, S. 1189; J. pr. Chem. [2] 60, 25; JB. f. 1899, S. 2263.

und Ä., wl. in A., schwer l. in Gasolin. *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyläthylenesters*, $C_6H_5NH.N:C<^{S.CH_3}_{S.CH_2}\ ^{CH_3.S}_{.CH_2.S}>C:N.NH.C_6H_5$, glänzende, spröde, wasserhelle Nadeln vom Smp. 113 bis 114° aus A. Die *p-Tolylhydrazone* der verschiedenen Methyl-, Äthyl- und Benzylester sind flüssig. *p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $Br.C_6H_4.NH.N:C(S.CH_3)_2$, aus Jodmethyl und Bromphenyldithiocarbazinsäuremethylester, kristallisiert aus Äthergasolin in zu Haufwerken vereinigten, derben Kristallen von bräunlicher Farbe, Smp. 48 bis 49°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., wl. in Gasolin. Der aus p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kali und Jodmethyl erhältliche *Monoester* bildet weiße, flache Nädelchen vom Smp. 158 bis 159°, die am Licht bald rot werden. *Bromphenylhydrazon des Äthylenesters*, $Br.C_6H_4.NH.N:C<^{S.CH_2}_{S.CH_2}$, aus dem p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kali und Äthylenbromid, kristallisiert aus A. in weißen Nädelchen vom Smp. 141°, ll. in Ä., Bzl., schwerer l. in A. und Gasolin. Durch zweistündiges Kochen mit verd. H_2SO_4 wird es vollständig in Bromphenylhydrazin und *Ketomethenäthendisulfid* gespalten. Die p-Bromphenylhydrazone der Ester mit verschiedenen Alkylen sind flüssig. Um die theoretisch möglichen stereoisomeren Formen der Ester zu finden, wurden einige Acylderivate der Hydrazone untersucht. *Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester*, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N:C<^{S.CH_3}_{SH}$, entsteht leicht durch Benzoylieren des Phenyldithiocarbazinsäuremethylesters nach Schotten-Baumann. Der stark saure Ester kristallisiert aus A. in glänzenden, weißen Blättchen, die sich bei 200° bräunen und bei 202° unter Aufschäumen schm., fast unl. in Ä., Bzl., schwer l. in A., leichter l. in heißem Eisessig und Chlf. Durch Methylieren dieses Körpers entsteht leicht das *Benzoylphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $C_6H_5.N(COC_6H_5).N:C(S.CH_3)_2$, wasserhelle, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Säulen aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl., Smp. 110 bis 111°. Durch Kochen mit alkoh. HCl wird der Ester in Methylmercaptan und α-Benzoylphenylhydrazin gespalten. Die Versuche zur Darst. der Benzoylhydrazone von Dithiokohlensäureestern mit zwei verschiedenen Alkylresten einerseits durch Äthylieren und Benzylieren des Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylesters, sowie andererseits durch Methylieren des Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylesters, farblose Nadeln vom Smp. 165°, und des -benzylesters, Nadeln vom Smp. 179°, führten zu zähflüssigen Prodd. Der *Acetylphenyldithiocarbazinsäurebenzylester* entsteht leicht aus dem Benzylester beim Kochen mit Acetanhydrid und kristallisiert aus verd. A. in gelblichen, feinen Nadeln vom Smp. 154°. Das hieraus durch Methylieren erhältliche Hydrazon, $C_6H_5.N(COCH_3).N:C<^{S.CH_2.C_6H_5}_{S.CH_3}$, bildet ein braunes, zähflüssiges Öl, das beim Kochen mit alkoh. HCl α-Acetylphenylhydrazin liefert. Das *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters* wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Phenylhydrazin und Ketomethenäthendisulfid gespalten, dessen Smp. entgegen den Angaben von Husemann nicht bei 31°, sondern bei 39° gefunden wurde. *Kb.*

L. J. Simon. Stereochemie des Stickstoffs. Die stereoisomeren Hydrazone des Brenztraubensäureäthylesters[1]). — Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisher beobachteten isomeren Hydrazone und berichtet dann über die beiden, von ihm durch direkte Einw. der Komponenten dargestellten *Hydrazone des Brenztraubensäureäthylesters.* 92 g Phenylhydrazin, mit 50 g A. verd., wurden unter Wasserkühlung in 100 g mit ebensoviel A. verd. Ester eingetragen. Die abgeschiedenen Kristalle, die sich bereits nach einigen Minuten bildeten, wurden abgesaugt, mit wenig A. gewaschen und aus 200 g heißem Chlf., in dem sich alles löste, wenn der Ester säurefrei war, umkristallisiert. Das schwerer l., zuerst ausfallende Prod. ist das *α-Hydrazon* vom Smp. 118 bis 120°, das bereits von Fischer[2]) durch Esterifikation des Brenztraubensäurehydrazons mit A. und H_2SO_4 erhalten wurde. Das *β-Hydrazon* ist in den letzten Mutterlaugen enthalten, es löst sich viel leichter in organischen Lösungsmitteln als das α-Hydrazon und schm. schon bei 31 bis 32°. Ausbeute 5 bis 6 g. Durch KOH wird der Ester in alkoh. Lsg., wie die α-Verb., verseift. Unter der Einw. von HCl-Gas auf die alkoh. Lsg. des β-Hydrazons lagert es sich in das α-Hydrazon um. *Kb.*

A. Eibner und Fr. A. Senf. Über eine Anlagerungsreaktion bei Nitrilen[3]). — Das *Nitril* des *Propylidenphenylhydrazons* vom Smp. 42° vereinigt sich in alkoh. Lsg. mit 1 Mol. *Benzaldehyd* zu dem substituierten *Säureamid*: $\begin{matrix} CH_3CH_2.CH.NH.NH.C_6H_5 \\ \vdots \\ O:C.N:CH.C_6H_5 \end{matrix}$, das sich innerhalb 24 Stdn. in wasserhellen, rhombischen Kristallen ausscheidet, Smp. 123°. *Kb.*

Franz Feist. Notiz über Hydrazone und Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin[4]). — *Furfurol-p-nitrophenylhydrazon*, $C_4H_3O.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$, fällt als hellroter Niederschlag beim Mischen einer wäss. Furfurollsg. mit einer Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin in 2n-HCl, l. in NaOH, Smp. 127°. In ähnlicher Weise wurde das *α-Methylfurfurol-p-nitrophenylhydrazon* und das *Lävulinsäure-p-nitrophenylhydrazon* dargestellt. Ersteres fällt aus verd. A. als rubinrotes Pulver vom Smp. 130°, l. in NaOH mit kirschroter Farbe. Letzteres kristallisiert aus A. in hellgelben, glänzenden Nädelchen vom Smp. 174 bis 175°, l. in NaOH mit feurig-almandinroter Farbe. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Tl. Rhamnose mit 4 Tln. Nitrohydrazin, in verd. HCl gelöst, fällt nach wenigen Minuten das *p-Nitrophenylrhamnosazon* aus, zinnoberrote Nädelchen aus A., Smp. 208° unter Aufschäumen, l. in NaOH mit tiefblauer Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht. *Kb.*

L. Wolff und A. Lüttringhaus. Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons[5]). — Das *Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons*, $O\begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CO-C=N-NH.C_6H_5 \end{matrix}$, bildet sich aus Tetronsäure und Diazobenzolchlorid. Aus heißem Chlf. oder Eisessig goldgelbe Nädelchen, schm. unter

---

[1]) Compt. rend. 131, 682—684. — [2]) Ber. 16, 2243; JB. f. 1883, S. 805. — [3]) Ber. 33, 3549—3551. — [4]) Daselbst, S. 2098—2099. — [5]) Ann. Chem. 312, 155—162.

Zers. bei 210°. Mit konz. H_2SO_4 und K-Bichromat gibt es eine tiefblaue Färbung. In Alkalien, NH_3, Na_2CO_3 l., wird durch CO_2 unverändert gefällt. Die Salze von Alkalien und Ca sind gelb. Dargestellt wurde das *Silbersalz*, $C_{10}H_7N_2O_2(OAg)$, das *Benzoylderivat*, ziegelrote Prismen. Smp. 142°. Das Phenylhydrazon läßt sich leicht reduzieren zu Anilin und Amidotetronsäure. a) Das *Osazon des Diketobutyrolactons*, gelbrote Nadeln oder rubinrote Täfelchen, lassen sich ineinander überführen, die Tafeln zers. sich bei 242°, die Nadeln werden bei 180° rot und zers. sich dann bei 242°. In NaOH mit gelbroter Farbe l., wird dabei in eine neue Verb., Smp. 150°, übergeführt. Die Lsg. in A. wird mit einem Tropfen NaOH intensiv kirschrot. b) Das *Phenylhydrazoxim des Diketobutyrolactons*, gelbgrüne Nadeln, wl. in W., A., Ä., Chlf., schm. unter Zers. bei 236°, wird durch heiße Sodalsg. zur γ-Hydroxysäure aufgespalten, aus heißem A. mit W. gefällt, gelbe Nadeln, Zersetzungsp. 147 bis 148°, ll. in A., wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., zers. Carbonate, wird durch CO_2 nicht gefällt. Kocht man die alkoh. Lsg. mit HCl, so wird das Lacton zurückgebildet, mit 30%iger Essigsäure erhält man das *Phenylhydrazon des Oxymethylketoisoxazolons*, $\begin{matrix} CH_2OH{-}C{=}N \\ | \\ C_6H_5.NH.N{=}C{-}CO \end{matrix} \!\!>\! O$, goldgelbe Nadeln, Zersetzungsp. 165°, ll. in heißem A. und Chlf. Das Silbersalz, $C_{10}H_8N_3O_3Ag$, ist gelb, flockig. *Kb.*

L. Wolff und W. Herold. Verhalten der α-Methyltetronsäure gegen Diazobenzolchlorid[1]). — *Phenylhydrazon der Brenztraubenglycolsäure*, $HOOC.CH_2.O.CO.C.(CH_3){=}N.NH.C_6H_5$, bildet sich aus der α-Methyltetronsäure und Diazobenzolchlorid in Soda- oder Na-Acetatlsg. Aus heißem W. umkristallisiert, hellgelbe Nadeln mit $2H_2O$, Smp. 90 bis 160°. Smp. der wasserfreien Kristalle 163 bis 164°, ll. in A., schwer l. in Ä., Chlf., Bzl., W. Zers. die Carbonate und wird aus Na_2CO_3-Lsg. unverändert durch Säuren gefällt. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch K-Bichromat blutrot. Mit W. gekocht, spaltet es sich in Glycolsäure und das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure. *Kb.*

Angelo Angeli. Über die Tetrazone[2]). — Die Amine reagieren je nach der Zus. und den Bedingungen verschieden mit Nitrohydroxylaminsäure[3]). Das Piperidin gibt das Nitrosamin oder ein gelbes Öl, wahrscheinlich eine Oxyazoverb., $R{=}N(N_2O)N{=}R$, oder auch das entsprechende Tetrazon, R:N.N:N.N:R. Das letztere kann sich durch Spaltung des intermediär entstandenen Oxyazoprod. zu Tetrazon und Nitrosamin gebildet haben. Wie Vf. aber gezeigt hat, reagiert das Nitrohydroxylamin oft wie ein Nitroxyl NOH, es könnte sich dann aus dem Amin ein Anlagerungsprod. R=NH=NOH bilden, das unter Wasserabspaltung den ungesättigten Rest R=N–N= gibt, durch Zusammentreten zweier solcher Reste entsteht das Tetrazon. Diese Rk. eignet sich recht gut zum Nachweis sekundärer Amine. Etwas Aminchlorhydrat wird mit Nitrohydroxylaminnatrium in der Wärme versetzt, es scheidet sich alsbald das wl. Tetrazon ab. Weniger gut gelingt dieser Nachweis bei aromatischen Aminen. Analog dem Nitrohydroxylamin wird wahrscheinlich auch

[1]) Ann. Chem. 312, 163—164. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 180—183. — [3]) JB. f. 1896, S. 418.

Hydroxylaminsulfosäure und die Benzolsulfhydroxamsäure[1]) reagieren, denen analoge Konstitutionsformeln zukommen. *Kb.*

A. Wohl und H. Schiff. Über Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone[2]). — Den bei der Einw. von Diazokörpern auf aromatische Hydrazine entstehenden Diazohydraziden[3]) können verschiedene Konstitutionsformeln erteilt werden. Als die wahrscheinlichste wird die Formel



$R_I.N:N.NR_{II}$ (mit NH_2 am mittleren N) angenommen. Aus den Diazohydraziden entstehen durch Oxydation die normalen Tetrazone, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_IN:N}{R_{II}}>N.N:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:NR_I}{R_{II}}$. Hiernach ist die Entstehung verschiedener Tetrazone aus den isomeren Diazohydraziden und ferner die Bildung der entsprechenden Diazoamidoverbb. unter N-Verlust bei der Zers. leicht verständlich. Alle Diazohydrazide sind feste Körper, gut kristallisierend, gelb bis braun gefärbt. In A., Ä., Bzl., Aceton ll., wl. in Ligroin, unl. in W., beim Erhitzen verpuffend. Deren Oxydationsprodd. sind hell gefärbte Substanzen, am Lichte rasch dunkelnd. Sie sind, Ligroin ausgenommen, ll., sehr zersetzlich, beim Schlag oder Erhitzen explodierend. Dargestellt wurden die folgenden Verbb.: *Diazobenzolphenylhydrazid*[4]), $C_6H_5N:N.N(NH_2)C_6H_5$, schm. unter Zers. bei 70 bis 73°. Aluminiumamalgam red. es zu Phenylhydrazin. Oxydation mit 1%igem $KMnO_4$ gibt in geringer Ausbeute das sehr leicht zersetzliche *Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon*, Smp. 51 bis 52°. *1,4-Chlordiazobenzolphenylhydrazid*, Smp. 78°. *1,4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid*, Smp. 79°. *Bis-1,4-bromdiazobenzoldiphenyltetrazon*, Smp. 60°. *Diazobenzol-1,4-bromphenylhydrazid*, Smp. 69°. *1,4-Bromdiazobenzol-1,4-bromphenylhydrazid*, Smp. 82 bis 84°. *Bis-1,4-bromdiazobenzoldi-1,4-bromphenyltetrazon*, Smp. 58 bis 61°. *1,4-Diazotoluolphenylhydrazid*, Smp. 66 bis 67°. *Bis-1,4-diazotoluoldiphenyltetrazon*, Smp. 64 bis 67°. *Diazobenzol-1,4-tolylhydrazid*, Smp. 64 bis 65°. *Bisdiazobenzoldi-1,4-tolyltetrazon*, Smp. 55°. *1,3-Diazobenzoësäurephenylhydrazid*, Smp. 108 bis 112°. *1,4-Diazobenzoësäurephenylhydrazid*, Smp. 112 bis 113°. *Diazobenzol-1,3-hydrazinobenzoësäure*, Smp. 86°. p-Diazobenzolsulfosäure und Phenylhydrazin ergaben eine Substanz, die nicht rein erhalten werden konnte. *1,4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid*[5]), das Isomere konnte nicht dargestellt werden. *1,4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid*, Smp. 120 bis 122°. *1,4-Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid*, gelbrote Nadeln, Smp. 148° unter Zers. *Diazobenzolbenzylhydrazid*, Smp. 46 bis 48°. *1,4-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid*, dunkelbraune, flache Prismen, Smp. 94 bis 96° unter Zers. Die Oxydation mit $KMnO_4$ liefert einen Körper, der bei 168° schm. und kein Bisdiazotetrazon ist. In der Mutterlauge findet sich *p-Nitrodiazobenzolbenzylamin*, Smp. 99°, auch auf dem üblichen Wege dargestellt. *1,4-Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid*, hellgelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei 142 bis 143°. Sowohl aus p-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid und Benzaldehyd, als auch aus Nitrodiazobenzol und Benzylidenbenzylhydrazon erhalten. *Kb.*

---

[1]) Ber. 29, 1559; JB. f. 1897, S. 1773; Ber. 29, 2324; JB. f. 1896, S. 1063. — [2]) Ber. 33, 2741—2758. — [3]) Ber. 26, 1587; JB. f. 1893, S. 1920; Ber. 26, 1263; JB. f. 1893, S. 1920. — [4]) Ber. 26, 1587; JB. f. 1893, S. 1920. — [5]) Ber. 28, 840; JB. f. 1895, S. 2578.

Organische Phosphor-, Arsen- und Siliciumverbindungen.

A. Partheil und A. Gronover. Über die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid [1]). — Bei der Einw. von Triäthylphosphin in Chlf.-Lsg. auf o-Xylylenbromid in einer CO_2-Atm. entsteht *o-Xylylenditriäthylphosphoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2-P(C_2H_5)_3Br]_2$, schöne, farblose Kristalle aus A. durch Fällen mit Ä., ll. in Chlf., A., W., unl. in Ä., Smp. 250 bis 250,5°. *HJ-Salz*, $C_6H_4[CH_2-P(C_2H_5)_3J]_2 . 2HJ$, fast rein weiße, reguläre Kristalle. Das *Chlorid* kristallisiert nur schwer. *Au-Doppelsalz*, $C_6H_4[CH_2-P(C_2H_5)_3 . AuCl_4]_2$, goldgelbe Nädelchen aus verd. A., Smp. 163°. *Pt-Doppelsalz*, $C_6H_4[CH_2-P(C_2H_5)_3Cl]_2 . PtCl_4$, schm. unscharf bei 235 bis 236°. *Wt.*

A. Astruc und H. Murco. Über einige Kakodylverbindungen [2]). — Vff. besprechen verschiedene Eigenschaften des *Guajacolkakodylats* sowie der *Kakodylzimtsäure*, die beide als Mittel gegen Tuberkulose Verwendung gefunden haben. Die erstgenannte Verb. bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das nur eine mol. Verb. darzustellen scheint, da es leicht in seine Bestandteile zerlegt wird. Lsgg. enthalten daher nur Mischungen der Komponenten. Ähnlich verhält sich die zweite Verb. *Tr.*

J. Emerson Reynolds. Untersuchungen über Siliciumverbindungen. Teil VI. Über Siliciumdiphenyldiimid und Siliciumtriphenylguanidin [3]). — Das vom Vf. früher erhaltene und als erstes Glied einer neuen Klasse von Verbb., in welchen Si nur an N gebunden ist, beschriebene *Siliciumphenylamid* [4]), $Si(NHC_6H_5)_4$, liefert beim Erhitzen über seinen Smp. ein Gemisch von Zers.-Prodd., aus denen Vf. 2 Verbb. isolierte, das *Siliciumtriphenylguanidin* und das *Siliciumdiphenyldiimid*. *Siliciumtriphenylguanidin*, $C_6H_5N{=}Si(NHC_6H_5)_2$, kurze Prismen, Smp. 230°. *Siliciumdiphenyldiimid*, $Si(NC_6H_5)_2$, scheint in 2 Modifikationen zu existieren, von denen die eine in Bzl. unl., die andere darin l. ist. Letztere geht aber leicht in die erstere über. Diese lieferte beim Erhitzen im H-Strom eine *Verb.*, $Si_2(NC_6H_5)_3$, und beim Erhitzen im trockenen NH_3-Strom eine *Verb.* $(HN{=}Si-, HN{=}Si-)N-C_6H_5$ (die beiden Si durch einen Bindestrich verbunden). *Wt.*

Eiweißstoffe. Allgemeines.

J. Habermann und R. Ehrenfeld. Über Proteïnstoffe [5]). — Kritische Besprechung und Nachprüfung der Angaben Schützenbergers, der aus den Mengenverhältnissen der Oxalsäure, der CO_2 und des NH_3, die sich bei der Einw. von Barythydrat auf die *Proteïnstoffe* entwickeln, auf ein Vorhandensein der Harnstoffgruppe einerseits und der Oxamidgruppe im Eiweißmolekül andererseits schloß. — Vff. war es unmöglich, bei dem Studium der Zersetzungsprodd., wie sie durch

[1]) Ber. 33, 606—607. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 553—556. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 836—939. — [4]) Daselbst 55, 474; JB. f. 1889, S. 1943 ff. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 453—472.

Einw. von Barythydrat, ferner von KOH auf Proteïnstoffe entstehen, einen genauen, quantitativen Ausdruck für die Präexistenz der Harnstoffgruppe im Eiweißmol. zu gewinnen. Das Verhältnis von CO_2 zu NH_3 ist von der theoretischen Größe weit entfernt. Oxalsäure hatte sich bei der Hydrolyse höchstens nur in Spuren gebildet, was mit der Annahme der Anwesenheit der Oxamidgruppe im Eiweißkern nicht im Einklange steht. *P. R.*

A. Kossel und F. Kutscher. Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper[1]). — Die Elementaranalyse kann bei Eiweißkörpern nur wenig zur Aufklärung ihrer chemischen Struktur beitragen. Einen besseren Einblick gewährt die Zerlegung derselben durch sd. heiße Mineralsäuren, die gut definierbare Spaltungsprodd. liefert. Vff. beschäftigen sich in dieser Arbeit mit den *Hexonbasen*, mit der Methode ihrer quantitativen Gewinnung und ihrer Verteilung in verschiedenen Eiweißkörpern. Bei der Untersuchung kamen folgende Operationen in Betracht: Zersetzung der Eiweißkörper durch H_2SO_4 bei Siedehitze; Entfernung der H_2SO_4 mit den entstehenden Huminstoffen durch Baryt. Bestimmung des Humin-N. — Bestimmung und Entfernung des NH_3 durch Magnesia. — Fällung von Arginin und Histidin als Ag-Verbb. Quantitative Bestimmung des Histidins, Arginins, Lysins. Die Zers. des Eiweißkörpers geschah so, daß 25 bis 50 g desselben mit einer Mischung von dem dreifachen Gewicht konz. H_2SO_4 mit dem sechsfachen Gewicht W. 14 Std. am Rückflußkühler gekocht wurden. Die Fl. wird auf 1 l aufgefüllt und in 5 oder 10 ccm derselben der N nach Kjeldahl bestimmt. Aus dem N-Gehalt der Fl. wird die dem Versuch unterworfene Eiweißmenge berechnet. Der N der im Baryt- und Magnesianiederschlag zurückbleibenden Stoffe, der *Huminstickstoff*, wird bestimmt, indem die schwefelsaure Lsg. mit heißer konz. Barytlsg. bis zur schwach sauren Rk. versetzt und der Niederschlag sorgfältig mit W. gewaschen und ausgekocht wird. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden eingedampft, auf 1 l aufgefüllt und der N-Gehalt der Lsg. (Huminstickstoff I) bestimmt. In derselben Fl. (100 ccm) wird das NH_3 mittels Dest. mit Magnesia bestimmt, und der Rest der Fl. wird bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks mit Magnesia auf dem Wasserbade erhitzt. Die vereinigten Fll. werden mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Rk. versetzt, der Niederschlag gründlich mit W. ausgekocht, die vereinigten Filtrate mit H_2SO_4 angesäuert und in 5 bis 10 ccm der N (Huminstickstoff II) ermittelt. Die Fällung von Arginin und Histidin als Ag-Verbb. wurde nach dem früher von A. Kossel angegebenen Verfahren ausgeführt[2]). Zur *Bestimmung des Histidins* wurde der das Histidin und Arginin enthaltende Ag-Niederschlag mit W. aufgeschwemmt, mit H_2S zerlegt; die Fl. wurde mit Barytwasser neutralisiert, mit Baryumnitrat, solange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt; das auf 300 ccm eingeengte Filtrat so lange mit $AgNO_3$ vermischt, bis eine Tropfenprobe mit Barytwasser Gelbfärbung gab. Darauf neutralisiert man die Ag-haltige Lsg. mit Barytwasser nochmals genau und fügt kleine Mengen von Barytwasser hinzu, bis das Histidinsilber völlig aus-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 165—214. — [2]) Daselbst 22, 182; 25, 177; vgl. JB. f. 1896, S. 1650 und JB. f. 1898, S. 2626.

gefällt ist. Filtrat und Waschwasser des Histidinsilbers werden auf Arginin verarbeitet. Der argininfreie Ag-Niederschlag wird nun, mit H_2SO_4-haltigem W. angerieben, mit H_2S zerlegt, das Filtrat, nach Entfernung des H_2SO_4, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 10 bis 20%iger $AgNO_3$-Lsg., der ein Tropfen verd. HNO_3 zugefügt ist, aufgenommen. Das Histidinsilber wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit HCl zersetzt und eingedampft. Das Histidinchlorid, $C_6H_9N_3O_2$, 2HCl, bleibt in kristallisiertem Zustand zurück. Zur Bestimmung des Arginins wird das Filtrat von Histidinsilber mit gepulvertem Ätzbaryt gesättigt, abgesaugt, mit Barytwasser angerieben und bis zum Verschwinden der HNO_3-Rk. ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit H_2SO_4-haltigem W. angerieben, mit H_2S zerlegt, filtriert und im Filtrat der N bestimmt und hieraus das *Arginin* berechnet. Das Arginin wurde ferner als *neutrales Nitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$, und als *saures Nitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 . 2HNO_3$, bestimmt. Die polarimetrische Untersuchung des Nitrats bei Ggw. überschüssiger HNO_3 ($[\alpha]_D = +25.48$) ergab meist zu niedrige Werte. Zur Bestimmung des *Lysins* wird dies aus dem Filtrat von Arginin und Histidin durch Phosphorwolframsäure gefällt und als Pikrat[1]) gewogen. Aus dem Pikrat berechnet man das Lysin nach der Formel $C_6H_{14}N_2O_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Die Spaltung der Eiweißkörper mit HJ bei Ggw. von phosphoriger Säure ergibt mehr Ammoniakstickstoff als die Spaltung durch H_2SO_4. Ferner ist das Chlorid des so abgespaltenen Histidins optisch inaktiv. — 114 g Jod wurden mit 14 g amorphem P und 86 ccm W. angesetzt, anfangs gekühlt, dann erhitzt, bis die Fl. farblos war. In diese Lsg. bringt man 50 g Eiweißkörper, erhitzt anfangs im Wasserbade, später 12 Stndn. im Paraffinbade am Rückflußkühler. Zur Entfernung der HJ, der phosphorigen und der Phosphorsäure dient Bleiacetat, zu der des überschüssigen Bleis H_2S. Die zur vollständigen quantitativen Untersuchung auf Hexonbasen verwendeten Eiweißstoffe waren die folgenden: Salmin, Clupeïn, Sturin, Cyclopterin, Histon der Thymusdrüse, Histon aus den Testikeln des Kabeljau, Glutencaseïn, Glutenfibrin, Mucedin, Gliadin, Zeïn. — Ferner wurden am Leim, Spongin, Elastin, Caseïn der Kuhmilch, Eieralbumin und Fibrinpepton qualitative Untersuchungen ausgeführt. Die Resultate der Zers. mit H_2SO_4 zeigt die nebenstehende Tabelle. Aus dem Elastin wurde neben Arginin noch Lysin erhalten, aus dem Spongin reichlich Arginin und Lysin, kein Histidin. Man kann die Bindungsweise des Stickstoffs in den Eiweißkörpern in folgender Weise einteilen: 1. Die harnstoffbildende Gruppe (mit Diaminovaleriansäure vereinigt im Arginin). 2. Die Gruppe der Diamidosäuren (Diamidovaleriansäure im Arginin, Diamidocapronsäure). 3. Die Gruppe der Monoamidosäuren (Leucin und Homologen, Asparaginsäure und Homologen, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure, Amidothiomilchsäure und deren Disulfid). 4. Die ammoniakbildende Gruppe (noch unbekannt). Hierzu kommt vielleicht noch die huminbildende Gruppe als 5. hinzu. Der Gehalt der Eiweißkörper an diesen Gruppen ist sehr verschieden, woraus eine verschiedene physiologische Wertigkeit verschiedener Eiweißarten folgt.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 586; vgl. JB. f. 1899, S. 1363.

	Prozente des Gesamtstickstoffs				Gewichtsprozente			
	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak
Salmin	—	87,8	—	—	—	84,3	—	—
Clupeïn (Mittel) .	—	83,5	—	—	—	82,2	—	—
Cyclopterin . . .	—	67,7	—	2	—	62,5	—	nicht geprüft
Sturin	11,8	63,5	8,4	—	12,9	58,2	12,0	—
Histon (Thymus) .	1,79	25,17	8,04	7,46	1,21	14,36	7,7	1,66
Histon (Fischhoden)	3,3	26,9	8,5	3,3	2,34	15,52	8,3	0,74
Leim (Handelsgelatine) . . .	nicht bestimmt	16,6	nicht bestimmt	1,4	gering	9,3	5—6	0,3
Glutencaseïn (Mittel)	1,9	8,7	2,5	12,5	1,16	4,4	2,15	2,45
Glutenfibrin . . .	2,43	5,75	—	18,78	1,53	3,05	—	3,89
Mucedin	0,69	5,99	—	20,70	0,43	3,13	—	4,23
Gliadin	1,89	5,12	—	19,51	1,20	2,75	—	4,1
Zeïn	1,41	3,76	—	13,53	0,31	1,82	—	2,56

Die Protamine müssen als die einfachsten Eiweißkörper angesehen werden. Die Histone sind durch ihren hohen Gehalt an Hexonbasen und durch die basische Eigenschaft des ganzen Mol. ausgezeichnet. Auffallend ist das Fehlen des Lysins unter den Spaltprodd. der alkoholl. Eiweißkörper des Weizenmehls und des Maismehls. Das Glutencaseïn ist hingegen lysinhaltig. — Aus dem Spongin sind nachträglich etwa 15 Proz. reine Glutaminsäure als Zersetzungsprod. dargestellt worden. *P. R.*

Otto v. Fürth. Über die Eiweißkörper der Kaltblütermuskeln und ihre Beziehung zur Wärmestarre[1]). — Rumpf- und Armmuskulatur von *Octopus* wurden mit 0,6%iger NaCl-Lsg. bei Zimmertemperatur extrahiert. Das gewonnene Muskelplasma trübt sich bei 42°; bei 61° scheiden sich gallertige Gerinnsel aus. Aus dem Filtrat schied sich bei 70° wieder ein Niederschlag aus. Das Muskelplasma gerann spontan beim Stehen über Nacht. Verd. Essigsäure und HCl geben reichliche, im Überschuß ll., konz. Mineralsäuren im Überschuß schwer l. Fällungen. A. bewirkt einen Niederschlag, der frisch in W. ll. war. — $^1/_2$-Sättigung mit Ammoniumsulfat bewirkt reichliche Eiweißfällung; der Niederschlag verlor über Nacht zum größten Teile seine Löslichkeit in W. Das bei $^1/_2$-Sättigung gewonnene Filtrat gibt mit Ammoniumsulfat in Substanz einen Niederschlag, der sich am nächsten Tage leicht und vollständig in W. löst. Die Lsg. trübte sich bei 47° und gerann wieder bei 55 bis 60°. Nach Erwärmen derselben mit NaOH bewirkte Zusatz einer 15%igen NH_4Cl-Lsg. einen voluminösen gallertigen Niederschlag; ein Verhalten, das dem Myogen im Gegensatz zum Myosin eigentümlich ist. Ggw. typischen Myosins in dem Plasma konnte ausgeschlossen werden. — Frisch bereitetes Oktopusmuskelplasma wurde 2 Tage gegen W. dialysiert, der entstandene gelatinöse Niederschlag abfiltriert; die Fl. gab im Gegensatz zu einem analog behandelten Säugetiermuskelplasma sowohl mit

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 338—352.

Essigsäure als mit Schwermetallsalzen (mit Ausnahme des Eisenchlorids) reichliche Fällungen. Zus. eines Präparates: 52,86 Proz. C, 7,12 Proz. H, 15,36 Proz. N. — Vf. dehnte seine Untersuchungen weiterhin auf die Muskeln von Sepia officinalis und von Stichopus regalis aus. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß man nicht berechtigt ist, anzunehmen, daß jedem zu Muskeln differenzierten kontraktilen Protoplasma die gleichen Eiweißsubstanzen eigentümlich wären. Auch bei morphologisch gleichwertigen Muskelgeweben sieht man weitgehende Abweichungen im chemischen Verhalten. — Zum Schluß macht Vf. einige Bemerkungen über Wärmestarre der Kaltblütermuskeln. *P. R.*

Walther Hausmann. Über die Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül. II. Mitteilung [1]). — Vf. bestimmte die Bindungsweise des Stickstoffs in mehreren *Proteïnkörpern*. Die ermittelten Daten in Proz. des Gesamtstickstoffs sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Amid-N Proz.	Diamino-N Proz.	Mon-amino-N Proz.	N in Summa gefunden statt 100 Proz.
Caseïn	13,37	11,71	75,98	101,06
Krist. Eieralbumin	8,53	21,33	67,80	97,66
Krist. Oxyhämoglobin (Pferd)	6,18	4,16 [2]) 23,51	63,26	97,11
Serumglobulin (Pferd)	8,90	24,95	68,28	102,13
Protoalbumose des Fibrins	7,14	25,42	68,17	100,73
Globin (Pferd)	4,62	29,37	67,08	101,07
Eiweiß der Coniferensamen	10,3	32,8	56,90	—
Leim	1,61	35,83	62,56	—
Krist. Edestin	10,25	38,15	54,99	103,39
Heteroalbumose des Fibrins	6,45	38,93	57,40	102,78

P. R.

Adolf Magnus-Levy. Über den Bence-Jonesschen Eiweißkörper [3]). — Genaue chemische Untersuchung des Bence-Jonesschen *Eiweißkörpers*. Rkk.: Ausfällung bei 60 bis 65°, Klärung bei 75 bis 100°. Beim Abkühlen tritt stärkere Trübung auf. (Durch Verdünnen des Urins, langsames Erwärmen kann man dem Körper die vorher deutliche Löslichkeit bei 100° nehmen.) HNO_3 (25 Proz.) und HCl (12,5 Proz.) fällen in der Kälte; die Fällung ist in der Siedehitze teilweise. Essigsäure und CO_2 geben keinen Niederschlag; nach Neutralisation mit NaOH oder NH_3 keine Fällung. Millon-, Biuretrk. positiv. KOH und Bleiacetat geben starke Braunfärbung beim Kochen. — Völlige Ausfällung durch 2 Voll. 96 Proz. A. Der Niederschlag wird nach kürzerer oder längerer Zeit unl. — Durch Tannin und Essigsäure, wie durch Pikrinsäure entsteht ein starker Niederschlag, der bei 100° nur in Spuren l. ist. — Essigsäure, Ferrocyankalium geben einen geringen Niederschlag, der beim Kochen zum Teil l. ist und beim Erkalten wieder erscheint. —

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 136—145. — [2]) N des Hämatins. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 200—240.

Zusatz von 2 Voll. gesättigter NaCl-Lsg. gibt keine Trübung. Aussalzen mit Steinsalz bei 37° gibt vollständige, in W. unl. Ausfällung. Vollständige Ausfällung gaben ferner Essigsäure und konz. NaCl-Lsg. und 2 Voll. gesättigter Ammoniumsulfatlsg. — Sättigung mit Magnesiumsulfat gab keine Fällung. — Der Körper dialysiert nicht und scheidet sich auch beim tagelangen Dialysieren nicht aus. Zur Isolierung und Reindarst. wurden Ausfällung mit Ammoniumsulfat und die durch A. angewendet. Bei der Spaltung des reinen Körpers mit HCl und H_2SO_4 wurden Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure gefunden. Rhomboëdrische, doppelbrechende Kristalle wurden aus einer Lsg. des Körpers, die etwas weniger als 40 Vol.-Proz. gesättigter Ammoniumsulfatlsg. enthielt, gewonnen — 15,56 bis 15,59 Proz. N. Verteilung des Stickstoffs: 1,33 Proz. Amidstickstoff, 3,87 Proz. Diaminostickstoff, 10 Proz. Monoaminostickstoff. — Unter den Verdauungsprodd. nach Pepsinverdauung kann man zwei primäre (Proto- und Heteroalbumose) und drei „sekundäre Albumosen" unterscheiden und voneinander trennen und weiterhin zwei „Peptone" isolieren. Nach Ansicht des Verf. sind die in den bisher untersuchten Fällen gefundenen Bence-Jonesschen Körper identisch, und sie müssen als eine den echten Eiweißkörpern nahestehende Substanz bezeichnet werden. *P. R.*

Fr. N. Schulz. Kommt in der Sepia-Schulpe Cellulose vor?[1]) — Ossa sepiae bestehen aus einer harten spröden und einer weichen porösen Schicht. Neben anorganischen Salzen enthalten beide Teile *Chitin* und die harte Schicht daneben große Mengen *Eiweiß*. Der Niederschlag, der durch Übersäuern des Kupferoxydammoniakauszuges entsteht, ist nicht auf Cellulose, sondern auf Eiweiß zurückzuführen. *P. R.*

A. Emmerling. Studien über die Eiweißbildung in der Pflanze[2]). — Durch die vorliegende, sehr umfangreiche Arbeit wird die früher schon vom Vf. ausgesprochene Hypothese über die Entstehung der Amidosäuren in der Pflanze zwar nicht streng bewiesen, aber doch weiter gestützt. Nach dieser Hypothese wurde die Entstehung der genannten Verbb. durch Synthese auf Kosten der in die Pflanze einwandernden einfachen anorganischen N-Verbb. und der durch Assimilation bereits erzeugten organischen Substanz erklärt. Für die Erzeugung der Amidosäuren scheinen die Blattorgane die Hauptherde des Vorganges zu sein. Nachdem im Blattorgan die eigene Neubildung den Höhepunkt erreicht, bilden sich die Amidosäuren, deren Menge zu einer gewissen Zeit ein Maximum erreicht. Die gebildete Amidosäure wird dann namentlich für die Entw. der Samen verwendet. Blütenblätter, Hülsen scheinen wieder in gewissen Perioden ihrer Entw. die Rolle von Vorratskammern der Amidosäuren zu spielen. Mit dem Reifen der Samen nimmt die Amidosäure ab. Für die Nichtproteïde, deren N nicht in Form von Amidosäuren vorhanden, wählt Vf. der Abkürzung halber den Begriff „Basen". Während der synthetischen Bildung der Amidosäuren und gleichzeitigen Eiweißbildung herrscht in allen Organen die Amidosäure über die „Basen" vor. Mit zunehmender Reife tritt in den Samen, Blättern, Hülsen die „Base" gegenüber der Amidosäure in den Vordergrund. Das

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 124—128. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 54, 215—277.

in den Samen bei der Reife zurückbleibende Nichtproteïn besteht schließlich zu etwa 75 Proz. aus solchen Verbb., die nicht zu den Amidoverbb. gehören. *Tr.*

N. Prianischnikow. Die Rückbildung der Eiweißstoffe aus deren Zerfallsprodukten [1]). — Auf Grund seiner Versuche kommt Vf. zu folgendem Ergebnis: Die Beobachtungen Salesskys an Allium Cepa haben zuerst strenge Beweise für die Möglichkeit der Eiweißbildung aus Kohlehydraten und Amidoverbb. bei höheren Pflanzen ohne Einw. des Lichtes geliefert, doch diente in diesem Falle nicht das Asparagin als Regenerationsmaterial. Pflanzen, welche am Licht keimen, zerstören das Eiweiß ebenso energisch wie die, welche im Dunkeln keimen. Der Rückbildungsprozeß des Eiweißes beginnt erst, wenn die Blattoberfläche sich entwickelt. Bei einzelnen Pflanzen tritt dieser Punkt nach 10 bis 15 Tagen vom Beginn des Keimens an, bei anderen (z. B. Vicia Faba) viel später ein. Die Eiweißregeneration findet entweder gleichzeitig statt, sowohl auf Kosten des Asparagins, wie auch auf Kosten anderer Amidoverbb., oder der Verbrauch von Asparagin bleibt hinter dem Verbrauch von anderen Amidoverbb. zurück. Die energischste Regeneration des Eiweißes findet wahrscheinlich in den Blättern statt. *Tr.*

E. Schulze. Über Eiweißzerfall und Eiweißbildung in der Pflanze [2]). — Die Zunahme der Eiweißstoffe ohne Verringerung des Asparagins in jungen, an Eiweißzersetzungsprodd. reichen Papilionaceenpflänzchen (Prianischnikow [3]) findet nach Vf. eine Erklärung, wenn man annimmt, daß die zunächst entstehenden Zersetzungsprodd. des *Eiweißes* eine Umformung in Glutamin und Asparagin erfahren, weshalb das zur Eiweißsynthese verbrauchte Asparagin immer wieder gebildet wird. In jüngeren Keimpflanzen werden sich daher die primären Eiweißzerfallsprodd. vollständiger finden als in älteren Pflanzen. Dementsprechend konnte Vf. aus Kulturen 6 bis 7 tägiger Keimpflanzen von Pisum sativum, Vicia sativa, Lupinus luteus, albus und angustifolius solche primäre Zersetzungsprodd. in größeren Mengen isolieren, während diese in zwei bis dreiwöchigen Keimpflanzen nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden waren. Im Gegensatz zu Asparagin erwies sich die Aminosäure nicht als ein entsprechend gutes Material für die Eiweißsynthese. *P. R.*

E. Schulze. Über den Umsatz der Eiweißstoffe in der lebenden Pflanze. Zweite Abhandlung [4]). — Vf. sucht in dieser Abhandlung weitere Einblicke in den Verlauf des mit der Keimung von Papilionaceen — Vicia sativa, Pisum sativum, Lupinus albus und luteus — verbundenen Eiweißzersetzungsprozesses zu gewinnen. Aus 6 bis 7 tägigen Papilionaceen-Keimpflanzen konnten außer *Asparagin Leucin*, *Tyrosin* und *Hexonbasen* dargestellt werden. Bei älteren, zwei- bis dreiwöchigen Keimpflanzen nahmen *Leucin*, *Tyrosin* und *Arginin* mit der fortschreitenden Entw. an Menge ab, während *Asparagin* sich stark vermehrte; die erstерwähnten Stoffe werden also im Stoffwechsel der Keimpflanzen verbraucht und umgewandelt. Zur Erklärung der starken Anhäufung des Asparagins (so war z. B. das Verhältnis der Asparaginmenge zur Leucin-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 347—381. — [2]) Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 18, 36—42; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1031. — [3]) Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 17, 151 (1900). — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 241—312.

menge bei den jüngeren Pflänzchen von Vicia sativa wie etwa 3 bis 4 zu 1, bei den älteren dagegen wie 80 bis 90:1) nimmt Vf. an, daß Asparagin sekundär, auf Kosten anderer Prodd. des Eiweißumsatzes, wahrscheinlich vorzugsweise des Leucins, Tyrosins und der Hexonbasen, gebildet worden war. Ein ungleicher Verbrauch der einzelnen Eiweißzersetzungsprodd. in den verschiedenen Keimpflanzenarten erklärt die großen Verschiedenheiten, die in bezug der Qualität der aus den älteren Keimpflanzen darstellbaren Stickstoffverbb. hervortreten. Die große Verschiedenheit zwischen dem Stoffgehalt der Cotyledonen und der Achsenorgane — die ersteren enthalten Asparagin, Leucin, Tyrosin, Arginin, Histidin, Lysin, vielleicht Phenylalanin, die letzteren eine bedeutendere Menge Asparagin, Phenylalanin, Aminovaleriansäure, während Leucin, Tyrosin, Arginin nicht nachweisbar waren — läßt sich durch die Annahme erklären, daß beim Eiweißzerfall in den Cotyledonen entstandene Aminosäuren den im Wachstum begriffenen Teilen, den Achsenorganen, der Keimpflanzen zufließen, zugleich aber ein großer Teil dieser Prodd. in Asparagin umgewandelt wird. — Wahrscheinlich hat die Umwandlung in Asparagin in den Keimpflanzen den Zweck, Stickstoffverbb., die hier für die Eiweißsynthese aus irgend einem Grunde nicht leicht verwendbar sind, in ein für diese Synthese geeigneteres Material umzuformen. *P. R.*

Th. Bokorny. Über das Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in den vegetativen Pflanzenteilen [1]. — Im vegetativen Pflanzenkörper war *Albumin* meist nachweisbar, im Gegensatz zu Albumosen und Peptonen. In der Hefe sind außer Albumin auch *Albumosen* und *Peptone* vorhanden. *P. R.*

W. Palladin. Produktion im Magensaft unlöslicher Eiweißstoffe [2]. — Vf. untersuchte etiolierte Blätter von Vicia faba, die mehrere Tage entweder im Dunkeln oder im weißen, gelben oder blauen Lichte in 5 bzw. 10%igen Lsgg. von Rohrzucker lagen, und bestimmte vor und nach dem Versuch in den Blättern die Trockensubstanz, Eiweiß-N, den unverdaulichen Anteil desselben und die produzierte CO_2. Die Versuche ergaben, daß die Ernährung der Pflanzenteile, die Regeneration der Eiweißstoffe und die Bildung unverdaulichen Eiweißes im Licht wesentlich intensiver erfolgen als im Dunkeln. Blaues Licht ist günstiger als gelbes. Zur Produktion unverdaulicher Eiweißstoffe sind Kohlehydrate und Licht erforderlich. Das Verhältnis der erzeugten CO_2 zu dem unverdaulichen Eiweiß-N ist innerhalb des einzelnen Versuches annähernd konstant, schwankt jedoch in den verschiedenen Versuchen auch bei demselben Objekt bedeutend. *P. R.*

A. Panormow. Über die Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Columbinin (kristallinischer Eiweißkörper aus Taubeneiern [3]). — Vf. teilte schon früher [4] einiges über das von ihm entdeckte *Columbinin* mit, jetzt beschreibt er näher die Darst. desselben und vergleicht die Eigenschaften des kristallinischen und amorphen Columbinins. Beide haben ein sehr hohes spez. Drehungsvermögen: das kristallinische $[\alpha]_D = -31{,}7^0$, das amorphe $[\alpha]_D = -30{,}1^0$. Beide

[1]) Pflügers Arch. 80, 48—68; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1133. — [2]) Bot. Centr. 79, 193; Ref. Chem. Centr. 71, II, 638. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 385—390. — [4]) Daselbst 29, 398; JB. f. 1897, S. 2760.

geben dieselben Verbb. mit *HCl*, $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96}.5HCl$, und mit *HBr*, $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96}.4HBr$. Erwärmt man die HCl-Verb. mit 0,1%iger HCl, so erhöht sich das spez. Drehungsvermögen, die Zus. ändert sich aber nicht. Ebenso bleibt die Zus. des Columbinins dieselbe, wenn dasselbe aus seinen wäss. Lsgg. durch Erwärmen, A. oder durch Verdunsten im Vacuum erhalten wird, obwohl in den ersten beiden Fällen ein in W. unl. Körper, im letzteren ein l. erhalten wird. Vf. erklärt das durch Polymerisation des Columbinins. *Lw.*

A. Lidow. Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Wolle [1]). — Die Arbeit sollte auf folgende Fragen Antwort geben: 1. Ist die Gelbfärbung der *Eiweißstoffe* beim Erwärmen mit HNO_2 von einer Erhöhung oder Verminderung ihres Gew. begleitet oder bleibt dasselbe unverändert? 2. Wenn dabei bloß eine Addition stattfindet, wo ist dann die Grenze derselben? 3. Wird sie von einer Erhöhung oder Erniedrigung des N-Gehalts in den Eiweißsubstanzen begleitet? Es wurde gefunden, daß in der Mehrzahl der Fälle beim Behandeln der *Wolle* mit HNO_2 eine Gewichtsabnahme stattfindet. Nur in einem Falle, beim Behandeln mit HNO_3 während langer Zeit (18 Stdn.) in der Kälte wurde eine Gewichtszunahme konstatiert. Der Gehalt der Wolle an N wird nicht erhöht, sondern etwas erniedrigt. Daneben findet aber ein Eintritt von NO_2- und NO-Gruppen in die Wolle statt, wodurch die Jodzahl der Wolle vermindert wird. Der Chemismus der Xanthoproteïnrk. besteht also darin, daß einerseits die freien Affinitäten der Eiweißstoffe (analog der Wolle) durch NO_2- und NO-Gruppen gesättigt werden und daß andererseits die HNO_2 auf die in ihnen vorhandenen NH_2-Gruppen einwirkt und sie entfernt, wodurch ihre Säurefunktion wachsen muß. *Lw.*

H. Schjerning. Einige kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel [2]). — Vf. untersucht zunächst, wie die von ihm vorgeschlagenen 6 Proteïnfällungsmittel: Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Ferriacetat, Uranacetat und Magnesiumsulfat, wie auch einige andere neuere und ältere Fällungsmittel: Brom, Gerbsäure, Stutzers Reagens, Phosphorwolframsäure, sich in analytischer Beziehung gegenüber organischen Stickstoffverbb. von nichtproteïnartiger Natur — Amin-Amidsäuren, Fleischbasen usw. — verhalten. Die Prüfung erstreckte sich auf Ammoniumacetat, Neurin, Betaïn HCl, Guanin, Alloxan, Allantoin, Kreatin, Asparagin, Leucin, Arginin, Harnsäure, Hippursäure, Tyrosin, Piperazin, Coffeïn, Theobromin, Chinin, Morphin, Brucin, Amygdalin, Solanin. *Zinnchlorür* fällt nur Alloxan; *Quecksilberchlorid* fällt Ammoniumacetat, Piperazin und ein wenig Coffeïn; *Bleiacetat* eine geringe Menge Alloxan, wie äußerst geringe Mengen Kreatin, Chinin; *Ferriacetat* Alloxan und sehr kleine Mengen Coffeïn und Chinin; *Uranacetat* bloß Piperazin; *Magnesiumsulfat* Hippursäure, Coffeïn, ein wenig Theobromin, Chinin, Brucin, Amygdalin, Solanin. Da nun Alloxan und Piperazin zwei Stoffe sind, die wohl nur äußerst selten zusammen mit den *Proteïnstoffen* vorkommen, erscheint es unwahrscheinlich, daß die 4 Reagenzien Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat und Uranacetat andere Stoffe als die

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 766—774. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 545—566.

Proteïne ausfällen sollen; diese sind also als die zuverlässigsten Proteïnfällungsmittel zu betrachten, wenn es sich darum handelt, gegen Ausfällung N-haltiger organischer Stoffe nicht proteïnartiger Natur gesichert zu sein. $HgCl_2$ fällt beträchtliche Mengen NH_3 aus Ammoniumacetat. Dem ist vorzubeugen durch Zusatz von 1 bis 3 Tropfen 10%iger NH_4Cl-Lsg. zu der Proteïnlsg. — Bei Ggw. von Phosphorsäure fällt Uranacetat etwas Asparagin, Arginin, viel Piperazin, wenig Brucin. Es wird daher vorteilhaft sein, die Phosphorsäure mit wenig Bleiacetat zu entfernen und das Filtrat von der Bleifällung mit Uranacetat zu behandeln. Fällung mit *Bromwasser* kommt ungefähr der Sättigungsfällung mit $MgSO_4$ in saurer Fl. gleich. *Gerbsäure* fällt Neurin; die feinen Niederschläge von Coffeïn, Chinin, Brucin und Solanin werden bei gleichzeitiger Proteïnfällung wohl auf dem Filter bleiben. Stutzers Reagens gleicht gegenüber nichtproteïnartigen Stoffen sehr dem Ferriacetat. *Phosphorwolframsäure* fällt eine sehr bedeutende Anzahl nichtproteïnartiger Stoffe, soll also nicht als quantitatives Fällungsmittel für Proteïnstoffe benutzt werden. — Eine ähnliche Reihe von Versuchen mit den verschiedenen Proteïnfällungsmitteln stellte nun Vf. mit verschiedenen Proteïnlsgg. an. Der Laszczynskischen Methode [1]) kann keine allgemeine analytische Bedeutung beigelegt werden; ebenso ist die Bromfällung zu verwerfen. Durch Gerbsäure werden Albumosen und wirkliche Peptone gar nicht oder nur teilweise gefällt; absolut quantitativ ist sie nur gegenüber wirklichen Albuminen. Stutzers Reagens fällt einerseits Amin-Amidverbb. als schwer l. Kupfersalze, dagegen wirkliche Peptone nicht mit quantitativer Genauigkeit. Phosphorwolframsäure fällt alle Proteïnstoffe, aber auch zahlreiche nicht proteïnartige N-haltige Stoffe. — Bezüglich der Proteïnfällung überhaupt ist zu bemerken, daß, wenn der zur Untersuchung vorliegende Stoff verhältnismäßig große Mengen mineralischer Salze leichter Metalle enthält, es nicht möglich sein wird, eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Proteïngruppen mit einiger Sicherheit vorzunehmen, weil in diesem Falle die sich bildenden Proteïn-Metallverbb. sich reziprok mit den Salzen der leichten Metalle umsetzen und ll. Proteïnverbb. der leichten Metalle bilden. Nur die Sättigungsfällung (mit $MgSO_4$), die Fällung mit $SnCl_2$ und wahrscheinlich die Fällungen mit Stutzers Reagens und der Gerbsäure bilden eine Ausnahme hiervon. *P. R.*

E. Salkowsky. Über die eiweißfällende Wirkung des Chloroforms [2]). — Die koagulierende Wirkung des Chlf. auf *Eiweiß* ist von großem Interesse (vgl. Formanek [3]); sie steht ohne Analogie da, da das Chlf., eine fast ganz indifferente Substanz, schon in sehr kleinen Mengen wirkt, und da auf diese Weise aus Blut erhaltenes Coagulum sich Lösungsmitteln gegenüber anscheinend ganz ebenso verhält wie durch Erhitzen entstandenes. Auch aus Pepsinverdauung stammende Albumoselsgg., mit Chlf. konserviert aufbewahrt, gerinnen. Es ist bemerkenswert, daß die nicht durch Chlf. ausgefällten, in Lsg. gebliebenen Albumosen im allgemeinen den Charakter der sekundären Albumosen trugen, während die ausgefällte Albumose eine primäre war, das Chlf.

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 22, 124 u. 141. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 329—337. — [3]) Daselbst 29, 416; vgl. diesen JB., S. 1700.

also eine Trennung bewirkt hatte. Aus der mit Chlf. konservierten (13 Jahre lang) Milch scheidet sich das Caseïn allmählich vollständig aus; die über dem Caseïn stehende Fl. ist frei von Caseïn, enthält aber unverändertes Lactalbumin. Die Filtrate von dem auskoagulierten Albumin enthielten weder Albumosen noch Peptone: das Albumin der Milch erleidet also auch bei noch so langer Aufbewahrung seiner Lsg. keine „spontane" Zers. unter Bildung von Albumosen und Peptonen. *P. R.*

J. Bretland Farmer. Beobachtungen über den Einfluß des Trocknens von Eiweiß auf seine Koagulierbarkeit [1]). — Mercksches Hühnereiweiß wurde durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 80° völlig koaguliert, folglich war es in W. unl. geworden. Wenn hingegen das *Eiweiß* sorgfältig bei 50 bis 55° getrocknet und dann 13 Stunden einer Temperatur von 102 bis 110° ausgesetzt wurde, so verlor es seine Löslichkeit in W. nicht und unterschied sich in keiner Weise von einer nicht erhitzten Probe. Um die Empfindlichkeit des Eiweißes gegen geringe Feuchtigkeitsmengen zu prüfen, ließ Vf. zu dem getrockneten Eiweiß während des Erhitzens auf 102° kurze Zeit feuchte Zimmerluft zutreten. Es zeigte sich, daß unter diesem Einfluß das Eiweiß in ein dem Alkalialbuminat nahestehendes Prod. umgewandelt wurde, dessen wäss. Lsg. erst nach Zusatz einer Spur Essigsäure bei 60 bis 62° koagulierte. Totale Abwesenheit von Feuchtigkeit scheint daher das Eiweiß in eine relative mol. Unbeweglichkeit zu versetzen. *P. R.*

K. Spiro. Über die Beeinflussung der Eiweißkoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen [2]). — Die Versuche betreffen den Einfluß stickstoffhaltiger Stoffe auf die Gerinnung von *Eiweißlsgg.* (zumeist wurde Eierklar benutzt). Nach Beobachtungen von J. Mauthner [3]) löst Cholinlösung Fibrin, auch Hühnereiweiß kann mit Cholin gekocht werden, ohne daß Gerinnung auftritt. Ebenso wirkt nach Vf. *Piperidin*. Aber auch Basen, die eine starke fällende Wirkung auf Eiweiß ausüben, wie *Pyridin* und *Anilin*, können doch noch einen Tl. des Eiweißes so verändern, daß derselbe der Koagulation entzogen wird. Neben diesen stark basischen Aminen sind jedoch auch andere stickstoffhaltige Verbb. imstande, Eiweiß mehr oder weniger vor der Ausfällung zu schützen, wie die Säureamide, Amidosäuren, Harnstoffe und Senföle. — Harnstoff und Sulfoharnstoff wirken auch auf koaguliertes Eiweiß stark ein; so wird gut ausgewaschenes Fibrin sowohl beim Kochen als auch bei Brutschranktemperatur zunächst zu starkem Aufquellen gebracht und dann vollkommen gelöst, auch durch Hitze koaguliertes Hühnereiweiß kann man durch Harnstofflsg. wieder in Lsg. bringen. — Bei den basischen organischen Stoffen handelt es sich um eine den Alkalihydraten entsprechende Wirkung, während das Ausbleiben der Eiweißkoagulation bei der Behandlung von Albumin mit Senfölen möglicherweise auf eine Bildung von Senföleiweißverbb. zurückzuführen ist. *P. R.*

O. Cohnheim und H. Krieger. Das Verhalten der Eiweißkörper zu Alkaloidreagenzien, zugleich eine Bestimmung der gebundenen Salzsäure [4]). — Die Eiweißkörper haben die Konstitution von Pseudobasen

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 66, 329—333. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 182—199. — [3]) Mediz. Jahrbücher 1874, S. 347. — [4]) Zeitschr. f. Biologie 40, 95—116; Ref. Chem. Centr. 71, II, 584.

im Sinne von Hantzsch, da sie unter Bindung von Säuren Salze bilden können, andererseits durch Phosphorwolframsäure nur in saurer Lsg. gefällt werden. Wird salzsaures Eiweiß mit phosphorwolframsaurem Na gefällt, so entsteht phosphorwolframsaures Eiweiß und NaCl, wobei die ursprüngliche saure Rk. in die neutrale übergeht. Hierauf basierend, geben Vff. eine für klinische Zwecke brauchbare Methode der Bestimmung der an Albumosen gebundenen HCl im Magensaft an, bei welcher zur Fällung der Albumosen Calciumwolframat benutzt wird. *P. R.*

Mankiewicz. Die Salicylsulfosäure als Eiweißreagens [1]). — Vf. gibt folgende Eiweißprobe an: Klarer *Harn* (etwa 10 ccm) wird in einem Reagenzglas mit 0,1 bis 0,15 Sulfosalicylsäure versetzt und stark geschüttelt. Bei 0,001 Proz. Eiweißgehalt ist die entstehende Trübung ganz schwach, bei 0,003 Proz. ist die Trübung deutlich, bei 0,02 Proz. ganz dicht. *P. R.*

Fr. Kutscher. Über die Verwendung der Phosphorwolframsäure bei quantitativen Bestimmungen der Spaltungsprodukte des Eiweißes [2]). — Die Bestimmung des Basenstickstoffs im *Eiweiß* durch Fällung mit Phosphorwolframsäure nach Hausmann [3]) ist nicht zuverlässig, da diese Fällung keine vollständige ist. Die Phosphorwolframsäureverbb. der Diaminosäuren sind in dem Überschuß des Fällungsmittels ll., weiterhin werden mit der Waschfl., die reichlich Phosphorwolframsäure enthält, beträchtliche Mengen der Diaminoverbb. gelöst. Weitere Ungenauigkeit der Hausmannschen Methode besteht darin, daß der Huminstickstoff, der bei den Eiweißkörpern etwa 10 Proz. des Gesamtstickstoffs ausmachen kann, keine Berücksichtigung findet. *P. R.*

Lilienfeld u. Co. in Wien. Verfahren zur Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweißkörpern gemeinsamen Reaktionen zeigen. [D. R.-P. Nr. 112975] [4]). — Phenole (oder ein Gemenge mehrerer Phenole oder Phenolderivate) werden mit einer Amidosäure (oder einem Gemisch mehrerer Amidosäuren) bei Ggw. von $POCl_3$, PCl_5, P_2O_5, $PSCl_3$, Phosphorsäuren oder HCl kondensiert. Die neuen Prodd. sollen wie die Peptone als Nährstoffe, ihre Metallverbb. als pharmazeutische Präparate verwendet werden. *Oett.*

F. Barnstein. Über eine Modifikation des von Ritthausen vorgeschlagenen Verfahrens zur Eiweißbestimmung [5]). — Vf. gibt zu der mit W. erhitzten Substanz zunächst eine gewisse Menge $CuSO_4$, dann wird durch Zusatz von NaOH ein das *Eiweiß* enthaltender Niederschlag einer Kupferoxydverb. erzeugt. Während nun Ritthausen NaOH bis zur Neutralisation zufügt, gibt Verf. nur eine unzureichende Menge zu, so daß die völlige Cu-Ausfällung nicht erreicht wird und das Filtrat noch schwache Cu-Rk. zeigt. Bei fast allen untersuchten Futtermitteln stimmten die erhaltenen Werte mit denjenigen überein, die man nach der Eiweißbestimmungsmethode von Stutzer erhält. Eine merkliche Abweichung ist jedoch bei den Proteïnbestimmungen solcher Stoffe zu bemerken, die Alkaloide oder sonstige N-Verbb. von basischem Charakter enthalten. *Tr.*

---

[1]) Monatsber. Gesamtleistg. d. Krankh. d. Harn- und Sexualorgane 4, Heft 11; Ref. Chem. Centr. 71, I, 630. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 215—226. — [3]) Daselbst 29, 136; vgl. diesen JB., S. 1670. — [4]) Patentbl. 21, 1105. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 54, 327—336.

Karl Bülow. Beitrag zur Bestimmung der resorbierbaren Eiweißstoffe in Futtermitteln[1]). — Vf. gibt über den Inhalt seiner Arbeit folgende Zusammenfassung: Durch Behandlung der Futtermittel und Kotproben mit Pepsinlsg. nach Kühn geht das Maximum der durch Pepsin überhaupt angreifbaren Eiweißkörper in Lsg. In den nach Kühn mit Pepsin vorverdauten Substanzen wird durch alkalische Trypsinlsg. noch ein Tl. des zurückgebliebenen N gelöst. Scharfes Trocknen der Futtermittel macht einen Tl. der Eiweißkörper in Verdauungssäften unl. Man darf daher beim Trocknen der Proben 55 bis 60° nicht überschreiten. Die Stutzer-Pfeiffersche Methode zur Bestimmung der Verdaulichkeit der Eiweißkörper stimmt in ihren Resultaten nicht mit denjenigen des Tierversuchs überein. Die Pepsin-Trypsinbehandlung der Futtermittel liefert zu hohe Zahlen, während die Einw. von 250 ccm Pepsinlsg. auf Kotproben nicht ausreicht, um allen in saurem Magensaft l. N völlig in Lsg. zu bringen. Will man sich in der Praxis schnell über die Menge der verdaulichen Eiweißstoffe in Futtermitteln unterrichten, so ist hierzu die Kühnsche Methode geeignet, die vorläufig bloß für Wiederkäuer erprobt ist. *Tr.*

G. S. Fraps und J. A. Bizzell. Methoden zur Bestimmung des Eiweißstickstoffs in pflanzlichen Substanzen[2]). — Als Fällungsmittel für die *Eiweißkörper* sind anstatt $Cu(OH)_2$ (Methode Ritthausen-Stutzer) Phosphormolybdänsäure und Br vorgeschlagen worden. Die Vff. haben diese Vorschläge eingehend geprüft und sind zu folgenden Resultaten gekommen: *Phosphormolybdänsäure* fällt bei 90 oder 100° die Eiweißkörper nicht vollständig, dagegen bei 60° annähernd dieselbe Menge wie $Cu(OH)_2$. Die Extraktion der Proteïnkörper mit heißem W. gibt nicht immer übereinstimmende Resultate. *Brom* ist als Fällungsmittel für pflanzliches Eiweiß nicht geeignet. Die Stutzersche Methode scheint die einwandfreieste zu sein. *Fa.*

H. Schjerning. Über die Bestimmung des Proteïngehaltes in Futtermitteln[3]). — Um die Frage zu beantworten, ob die *Futtermittel* überhaupt wirkliche Peptone besitzen, hat Vf. die durch Digestion bei 50° erhaltenen, klar filtrierten Lsgg. nach seiner Methode, mittels Fällungen mit Quecksilberchlorid, Ferriacetat, Uranacetat und Magnesiumsulfat, untersucht und als Prozente der gesamten aufgelösten Stickstoffmenge gefunden:

	Melassefutter	Baumwollsamenkuchen	Blutmelassefutter	Sonnenblumenkuchen	Rapskuchen	Palmkuchen
Albumine . .	9,8	2,0	—	51,8	49,1	—
Oenucleïn . .	10,7	58,0	14,3	10,3	5,0	31,2
Propepton . .	1,8	8,0	4,8	5,1	11,7	6,2
Pepton . . .	1,8	—	—	—	3,3	—
Zulässiger Fehler . . .	0,9	2,0	2,4	1,7	0,8	6,3

[1]) J. f. Landw. 48, 1—38. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 709—719. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 633—639.

Hieraus erhellt, daß wirkliche *Peptone* in den gewöhnlichen Futtermitteln nicht oder nur in äußerst geringer Menge enthalten sind. Man muß daher dasselbe Resultat erwarten, ob die Bestimmung nach Stutzers Methode oder nach der Uranmethode ausgeführt wird. Zum Vergleich hat Vf. 0,5 bis 1,0 g Futterstoff mit 100 ccm W. 20 Stdn. digeriert, dann im Wasserbade auf 50° erwärmt und mit 10 ccm Fassbenderschem Kupferreagens versetzt, die Fällung unter stetem Umrühren 10 Minuten lang auf 50° gehalten und im mit W. ausgewaschenen Niederschlag den N nach Kjeldahl bestimmt. — Die Fällung mit Uranacetat (20 bis 40 ccm gesättigte Lsg.) wird auf dieselbe Weise ausgeführt. Die Resultate zeigen, daß die Uranfällung zumeist mit Stutzers Fällung zusammenfällt; nur bei Baumwollsamenkuchen und Sonnenblumenkuchen war letzteres höher, vielleicht wegen der durch das Kupferreagens fällbaren Amin-Amidverbb. — Blutmelassefutter, Rapskuchen und Palmkuchen zeigten eine ganz geringe Menge N in Form von NH_3. — Weitere Versuche zeigten, daß die untersuchten Futterstoffe keine nennenswerten Mengen von durch Uranacetat fällbaren, nichtproteïnartigen Stoffen enthalten können. *P. R.*

K. Aso. Die chemische Zusammensetzung der Sporen von Aspergillus Oryzae[1]). — In der lufttrockenen Substanz sind 42,515 W. und 57,485 Trockensubstanz. 100 Tle. Trockensubstanz enthalten: 6,38 Gesamt-N; 39,875 *Rohproteïn*; 0,377 Ätherextrakt; 27,666 Alkoholextrakt; 8,994 Rohfaser; 20,017 Dextrose; 5,151 Asche. In 100 Tln. Asche: 45,964 K_2O; 4,131 Na_2O; 1,038 CaO; 4,364 MgO; 4,916 Fe_2O_3; 39,64 P_2O_5; 2,0 SO_3; 0,409 SiO_2; Cl qualitativ nachweisbar. *P. R.*

Spaltung der Eiweißstoffe. Umwandlungsprodukte.

Rudolf Cohn. Über Bildung von Basen aus Eiweiß[2]). — Die frühere Auffassung des Vfs., daß das bei der *Eiweißspaltung* durch Säuren in geringen Mengen entstehende eigentümliche Prod. ein Pyridinderivat sei, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es ist auch nicht das Leucinimid, das sich aus dem bei der Eiweißspaltung gewinnbaren Leucin bildet. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat für Vf. die Annahme, daß das fragliche Prod. ein Isomeres desjenigen Leucinimids ist, das aus dem Leucin der Eiweißkörper durch Einw. trockener HCl bei etwa 230° zu erhalten ist. Nach der Mol.-Bestimmung ist die Formel des *Leucinimids* zu verdoppeln. *P. R.*

Fr. N. Schulz und Fritz Ditthorn. Galactosamin, ein neuer Amidozucker als Spaltungsprodukt des Glycoproteïds der Eiweißdrüse des Frosches[3]). — Zur Untersuchung gelangen ganze ausgeschnittene Eiweißdrüsen von Rana temporaria. Die Drüsen werden durch 3 stündiges Kochen mit 3%iger H_2SO_4 oder 3%iger HCl gespalten und die Fl. mit NaOH neutralisiert, filtriert, benzoyliert. Es gelingt nicht, ein gut charakterisiertes Benzoylprod. zu bekommen; Vff. suchten daher aus

---

[1]) Bulletin of the College of Agriculture **4**, 81—90; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 55. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **29**, 283—302. — [3]) Daselbst, S. 373—385.

dem in A. gelösten Benzoylierungsgemenge den Zucker wieder abzuspalten und zu isolieren. Reindarst. gelang jedoch nicht. Es handelt sich um einen schön kristallisierenden, in W. und A. l. (also vom Glycosamin verschiedenen) Amidozucker. Dieser *Amidozucker* (Zus.: 29,88 Proz. C, 8,33 Proz. H, 8,25 Proz. N, 14,5 Proz. Cl, 39.02 Proz. O) ist ein Abkömmling der Galactose, ein *Galactosamin*, da es bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure liefert. Aus 10 Eiweißdrüsen konnten 0,7 g Schleimsäure gewonnen werden. *P. R.*

Otto Maas. Über die ersten Spaltungsprodukte des Eiweißes bei Einwirkung von Alkali [1]). — Vf. unterwarf rohes *Eiereiweiß* und kristallisiertes Serumalbumin der Einw. von Alkali. Die Konz. des Alkalis wurde so gewählt, daß die zum Versuch fertige Eiweißalkalimischung eine $^1/_{16}$-, $^1/_4$-, 1- und 4 fach n-Lsg. darstellte. Die Digestionstemperaturen waren 15°, 40° und 90°. — Betreffend der Art und Menge der auftretenden Spaltungsprodd. tritt ein Unterschied zwischen Alkali- und Säurewirkung auf. Erstens ist das durch Alkali gebildete „Albuminat" („Albuminsäure") verschieden von dem aus dem gleichen nativen Eiweiß durch Säure entstehenden Acidalbumin. Dann enthält das Neutralisationspräcipitat neben Albuminsäure eine bei der Säurewirkung bisher nicht beobachtete alkoholl., wasserunl. Albumose („Alkalialbumose"). Ferner ist das Auftreten von anderen Albumosen überhaupt sehr eingeschränkt. Nur die durch Halbsättigung fällbaren Albumosen treten beim Serumalbumin in mäßiger, beim Eiereiweiß in spärlicher Menge auf. Die schwerer fällbaren Albumosen und die Peptone sind in so geringer Menge vorhanden, daß sie sich vielfach dem Nachweis entzogen. Die „Alkalialbumose" bildet ein grau- oder gelblichweißes lockeres Pulver; spez. Drehung — 49,4°. Zus.: 53,57 Proz. C, 7,19 Proz. H, 13,62 Proz. N, 2,13 Proz. S, 23,49 Proz. O, unl. in kaltem W. und in Salzlsgg., l. in Alkali, Säuren und in A. Nicht koagulierbar durch Hitze und A. Alle für Eiweißstoffe typischen Rkk. sonst positiv. *P. R.*

Martin Jacoby. Über die fermentative Eiweißspaltung und Ammoniakbildung in der Leber [2]). — Vf. weist nach, daß bei der (antiseptischen) Digestion des Lebersaftes NH_3 entsteht, worauf die Zunahme des durch Magnesia austreibbaren N zum Teil zu beziehen ist. Im Verlauf der Digestion nehmen ferner die Eiweißsubstanzen beständig ab, während die „Restfraktion" — die neben Purinbasen und Diaminsäuren den größten Anteil Amidosäuren in sich faßt — gleichzeitig nicht unerheblich zunimmt. Vorgänge dieser Art, die sich nicht nur bei postmortaler Digestion, sondern auch im lebenden Organismus vollziehen und beim normalen Abbau der Gewebe eine maßgebende Rolle spielen dürften, bezeichnet Vf. als *autolytische*. Bei der Autolyse konnten außer NH_3 noch durch Phosphorwolframsäure fällbare *basische Prodd.*, ferner von Amidosäuren Leucin, Tyrosin und Glycocoll nachgewiesen werden. *P. R.*

Bienstock. Untersuchungen über Fäulnis [3]). — Vf. untersuchte die Einw. von 24 verschiedenen, aëroben und anaëroben fäulniserregenden Bakterienarten auf *Fibrin*. Fibrinfäulnis hervorrufende Bazillen

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **30**, 61—74. — [2]) Daselbst, S. 149—173. — [3]) Ann. Inst. Pasteur **13**, 854—864; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 212.

sind seltener, als man annimmt. Ein aus Eiter gezüchteter, Fibrin verflüssigender Bacillus, den Vf. Bac. putrificus nennt, zers. Fibrin unter Bildung von H_2S, Pepton, Leucin, Tyrosin, Fettsäuren, aromatischen Aminen und p-Oxyphenylpropionsäure. Es scheint, daß nur anaërobe Bakterien die Fibrinfäulnis hervorrufen können. Infektion sterilisierter Milch mit dem Bac. putrificus und zugleich Bac. aerogenes lactis oder Bact. coli bewirkt, daß Fibrin darin nicht fault; andere Bakterien begünstigen hingegen die Fibrinfäulnis in der sterilisierten Milch, wenn diese mit dem Bact. putrificus geimpft wird. *P. R.*

D. Vitali. Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Proteïnsubstanzen, die von Kohlehydraten befreit sind [1]). — Durch wiederholtes Kochen von Zucker befreites, fettfreies Muskelfleisch von Pferden wurde durch 6 Monate bei 28 bis 32° faulen gelassen, dann wiederholt destilliert und in dem etwa 2 ccm betragenden Destillat A. nachgewiesen. Als Quelle des A. kämen die Glucoproteïde oder die Hexose, die nach mehreren Forschern aus dem Albumin abgespalten werden kann, in Betracht. — Gautier und Étard [2]) haben gezeigt, daß die Fäulnisgärung von Muskelfleisch in zwei Perioden, in einer kurzen mit saurer, und einer bald darauffolgenden mit alkalischer Rk. vor sich geht. Die Bildung des A. tritt nun in der zweiten Periode ein. — Dieselben Bakterien, die die Fäulnisspaltung der Proteïnsubstanzen bewirken, rufen auch ihre alkoh. Gärung hervor. — Zum Schluß wird über Versuche mit Mucin, einem besonders in den Schnecken reichlich vorkommenden Glucoproteïd, berichtet. In dem wäss. Extrakt des Mucins trat selbst nach 2 bis 3 Monaten keine Fäulnis auf, dementsprechend ließ sich kein A. im Destillat nachweisen. *P. R.*

John C. Hemmeter. Über das Vorkommen von proteolytischen und amylolytischen Fermenten im Inhalt des menschlichen Kotes [3]). — In alkalischer und im geringen Grade bei neutraler Rk. verdauten antiseptisch dargestellte Faecesextrakte *Eiweiß* und verzuckerte Stärke; fettspaltende Wirkung konnte nicht nachgewiesen werden. *P. R.*

Leon Blum. Über den Nährwert der Heteroalbumose des Fibrins und der Protoalbumosen des Caseïns [4]). — Fütterungsversuche mit Heteroalbumose des *Fibrins* und Protoalbumosen des *Caseïns* an einer 7 kg schweren Hündin ergaben, daß die Heteroalbumose nicht geeignet ist, das Eiweiß der Nahrung zu ersetzen, während die Protoalbumosen des Caseïns dies vermögen. Möglicherweise ist der geringe Gehalt der Heteroalbumose an Tyrosin und Indol liefernden Gruppen an der Ungleichheit der Verwertbarkeit dieser primären Eiweißspaltprodukte schuld. *P. R.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweiß. [D. R.-P. Nr. 107528] [5]). — Mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magenauszug oder entsprechend saurer Pepsinlsg. verdautes *Pflanzeneiweiß* wird nach Abscheidung der Säure durch geeignete Basen filtriert, zur

---

[1]) Boll. chim. farm. 38, 729—734; Chem. Centr. 71, I, 141. — [2]) Compt. rend. 94, 1357; vgl. JB. f. 1882, S. 1236. — [3]) Pflügers Arch. 81, 151—166; Ref. Chem. Centr. 71, II, 487. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 15—44. — [5]) Patentbl. 21, 252.

Entfernung etwa vorhandener Peptonspuren in A. gegossen und die ausgeschiedenen *Albumosen* getrocknet und gepulvert. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Albumosen. [D. R.-P. Nr. 108880][1]. — *Eiweißstoffe* aller Art werden bei 90 bis 105° mit 2- bis 4%igen Lsgg. von organischen Säuren behandelt. *Oett.*

Georg Eichelbaum in Charlottenburg. Die Überführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumbisulfitlösung oder wässeriger schwefliger Säure. [D. R.-P. Nr. 107873][2]. — Zerkleinerte, fett- und leimfreie Fleischfaser wird mit Calciumbisulfitlsg. oder wäss. SO_2 im geschlossenen Gefäß auf ungefähr 100° erhitzt. Die in dem erhaltenen Brei etwa noch vorhandene Säure wird mit Kalkhydrat abgestumpft, in die filtrierte Lsg. zum Fällen des Kalkes CO_2 eingeleitet, abermals filtriert und eingedampft. Man erhält ein gelblich weißes, in W. ll. Pulver, das aus peptonfreien Albumosen besteht.

Nach einem weiteren Patent desselben „*Verfahren zur Herstellung von Albumosen aus Eiweißstoffen mittels schwefliger Säure oder Bisulfiten*" [D. R.-P. Nr. 109612][3] können statt Fleischeiweißstoffen Eiweißstoffe aller Art, statt des Calciumbisulfits andere saure schwefligsaure Salze zur Verwendung kommen. Die Temperatur kann zwischen 80 und 120° schwanken. *Oett.*

A. Tschirch und H. Kritzler. Mikrochemische Untersuchungen über Aleuronkörner[4]. — Die *Aleuronkörner*, wahrscheinlich aller Pflanzensamen, bestehen hauptsächlich aus *Globulinen*, die in ihren Eigenschaften mit denjenigen der tierischen Eiweißkörper korrespondieren. Die Kristalloide bestehen aus einer Mischung von mindestens zwei Globulinen verschiedener Löslichkeit in 1- bis 10%igen Salzlsgg. Sie sind unl. in konz. $(NH_4)_2SO_4$, konz., mit einer Spur Essigsäure versetzter NaCl-Lsg., sowie in konz. KH_2PO_4, ferner unl. oder schwer l. in konz. $MgSO_4$-Lsg. Das Alter der Samen ist maßgebend für die Löslichkeit der Kristalloide und der Grundsubstanz. Die Grundsubstanz enthält neben Globulinen vielleicht kleine Mengen *Albumosen*, sie ist unl. in $(NH_4)_2SO_4$ und $MgSO_4$-Lsg. Die Globoide enthalten Proteïnsubstanz, Ca, Mg und H_3PO_4, die mit einem organischen Körper gepaart sind. Die Globoide lösen sich zum Unterschied von den Kristalloiden in den oben angeführten Salz-Lsgg., nur in konz. $MgSO_4$-Lsg. sind sie manchmal schwerl., manchmal unl. Verd. und konz. KH_2PO_4-Lsg. ist das beste Lösungsmittel für Globoide, sie bleiben trotz hohen Alters der Samen in 10- bis 20%igen NaCl-Lsgg. immer l. Die Keimungsfähigkeit der Samen ist wahrscheinlich von der Löslichkeit der Kristalloide in verd. NaCl.-Lsg. direkt abhängig. Die in alten Samen gebildeten, in 10%iger NaCl-Lsg. unl., in 1%iger Na_2CO_3-Lsg. aber l. Eiweißkörper entsprechen den Albuminaten Weyls. Das Öl ist in den Samen nicht in Tröpfchenform, sondern in homogener Mischung mit dem Zellplasma als Ölplasma enthalten. *Tr.*

Jung. Über Fleischextrakt und Fleischpepton[5]. — Es läßt sich zeigen, daß von dem vermeintlichen *Eiweißgehalt* (6 bis 7 Proz. Albumosen und 2 bis 3 Proz. Pepton nach König und Bömer) ein großer,

---

[1]) Patentbl. 21, 466. — [2]) Daselbst, S. 289. — [3]) Daselbst, S. 608. — [4]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 10, 214—222. — [5]) Chemikerzeit. 24, 732—733.

wenn nicht der ganze Betrag desselben auf Rechnung der Anwesenheit von Leim und Leimsubstanzen zu setzen ist. Ein eigentlicher Nährwert ist dem Liebigschen Extrakt abzusprechen. *P. R.*

H. Bremer. Fleischextrakt und Fleischpepton [1]). — Nach einem historischen Überblick über Wertschätzung und Zubereitung der verschiedenen Fleischextrakte behandelt Vf. an der Hand fremder und eigener Untersuchungen die Zus. und den Nährwert des *Liebigschen Fleischextraktes* und kommt zu folgendem Schlusse: Fleischextrakt wirkt hervorragend anregend, infolge seines Gehaltes an l. Eiweißstoffen, die nach der wissenschaftlichen Forschung hierüber zum großen Teil als besondere, für Fleischbrühe spezifische Eiweißverbb. zu erachten sind. Durch seine natürlichen Nährsalze und Extraktivstoffe hat Fleischextrakt außerdem für die Ernährung einen gewissen Wert, wenn dadurch Fleischextrakt auch nicht zur Eiweißnahrung im gewöhnlichen Sinne wird. Von analytischen Daten sei angeführt, daß Vf. den Schwefelgehalt des Fleischextraktes bis zu 0,48 Proz. fand, von gesamten P-Gehalt waren 71,5 Proz. anorganisch, 28,5 Proz. organisch gebunden. Bei einem Durchschnittsgehalt von 7,25 Proz. P_2O_5 sind danach in demselben 5,184 Proz. P_2O_5 auf präformierte Phosphorsäure, 2,066 Proz. P_2O_5 (= 0,918 Proz. P) auf organisch gebundenen P zu rechnen. Das Extrakt enthält nur Spuren von Gelatine und Gelatinose, dagegen einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an l. *Eiweißstoffen.* *P. R.*

Wl. Gulewitsch und S. Amiradžibi. Über das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextrakts [2]). — Wäss. Lsg. des Liebigschen Fleischextraktes wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit $Ba(OH)_2$ zers., das Filtrat durch CO_2 von Baryt befreit, mit HNO_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ vers., filtriert, das Filtrat nach A. Kossel [3]) mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ ausgefällt. Der durch H_2S zers. Niederschlag lieferte eine alkalische Lsg., aus der das salpetersaure Salz dargestellt wurde. Das *Nitrat* von der Zus. $C_9H_{15}N_5O_6$, sternförmige Drusen von nadelförmigen Kristallen, Schm. 211° unter Zers., ll. in W. mit schwach saurer Rk., die Lsg. zeigt $[\alpha]_D^{20} = + 22{,}3°$. Die freie Base, das *Carnosin*, $C_9H_{14}N_4O_3$, sehr ll. in W. mit alkalischer Rk., scheidet sich in mikroskopischen, nadelförmigen Kristallen aus. Smp. 239° unter starker Zers. — Durch Kochen mit Kupfercarbonat entsteht die *Kupferverb.* $C_9H_{14}O_4N_4Cu$, mikroskopische, hexagonale, meist sechseckige Tafeln, schwer l. in kaltem, ziemlich ll. in heißem W. Zers. sich bei 220° vollständig, ohne zu schm. — In den Eigenschaften seiner Ag-Verb. und seines sauren Doppelsalzes mit $AgNO_3$ zeigt das Carnosin auffallende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbb. des Arginins. *P. R.*

Fr. Kutscher. Über das Antipepton [4]). — Vf. beharrt bei seiner Ansicht [5]), daß das *Antipepton* [6]) Siegfrieds ein Gemenge und kein chemisches Individuum ist. Vorausgesetzt, daß das α- und β-Antipepton sich regelmäßig bei der tryptischen Verdauung bildeten, so sind es

---

[1]) Chemikerzeit. 24, 838—841. — [2]) Ber. 33, 1902—1903. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 179; vgl. JB. f. 1898, S. 2626. — [4]) Ber. 33, 3457—3460. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 195 u. 26, 110; vgl. JB. f. 1898, S. 2637. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 255.

Zwischenprodd., nicht Endprodd. der Verdauung. Die Bezeichnung „Antipepton“ für das Gemenge ist nicht zulässig. *P. R.*

M. Siegfried. Über Antipepton [1]). — Reines Antipepton gewinnt man mittels Fällung durch Ferriammoniakalaun in ammoniumsulfatgesättigter Lsg. Die zwei verschiedenen Eisenfällungen liefern nach Umfällen und Zers. mit NH_3 und $Ba(OH)_2$ die zwei Säuren $C_{10}N_3H_{17}O_5$ *(α-Antipepton)* und $C_{11}N_3H_{19}O_5$ *(β-Antipepton)*; sie geben keine Millonsche, aber intensiv rote Biuretrk. Die Formel $C_{10}N_3H_{17}O_5$ unterscheidet sich von der vom Vf. für die Fleischsäure aufgestellten $C_{10}N_3H_{15}O_5$ nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. H, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß auch für die Fleischsäure die erstere Formel anzunehmen ist. Aus dem α-Antipepton wurden die Salze $(C_{10}N_3H_{16}O_5)_2Zn$ und $(C_{10}N_3H_{16}O_5)_2Ba$, aus dem β-Antipepton die Salze $(C_{11}N_3H_{18}O_5)_2Zn$ und $(C_{11}N_3H_{18}O_5)_2Ba$ dargestellt. — Beide Säuren müssen als chemische Individuen angesehen werden; die Ansicht Kutschers [2]), das Antipepton sei ein Gemenge von Basen und Amidosäuren, ist unrichtig. *P. R.*

M. Siegfried. Über Antipepton und Amphopepton [3]). — Vf. weist nach, daß Kutscher nicht berechtigt ist, seine Ansicht, Balkes *Antipepton* [4]) wäre ein Gemenge von Basen und Amidosäuren, trotz der vorherigen Mitteilung des Vfs. [5]) aufrecht zu halten. Kutscher hat bei der Darst. des Antipeptons andere Versuchsbedingungen als Balke gewählt und hat das gewonnene Prod. gar nicht auf die von Balke angegebenen Eigenschaften geprüft. — Kutschers Bericht über das vom Vf. dargestellte Zn-Salz des Antipeptons ist falsch. — Der Name Antipepton ist trotz der Einwände von Kutscher berechtigt, da das Antipepton im Gegensatz zu dem anderen Teile des Eiweißmol. der Verdauung durch Trypsin, wenn auch nicht absolut, so doch hartnäckig widersteht. — Vf. und Paul Mühle haben aus dem bei der Pepsinverdauung entstehenden Pepton, dem *Amphopepton* Kühnes, nach dem Verfahren des Vfs. zwei einbasische Säuren, $C_{21}H_{34}N_6O_9$ und $C_{21}H_{36}N_6O_{10}$, gewonnen, die intensive Biuretrk. geben. Sie bilden konstante Zn- und Ba-Salze und behalten beim Umfällen ihre Zus. *P. R.*

S. Levites. Über Glutinpeptonbrom- und -jodhydrat. (Vorläufige Mitteilung [6]). — Paal [7]) stellte zuerst salzhaltige Verbb. des *Glutinpeptons* und des Hühnereiweißes mit HCl her. Vf. stellte nun analoge Versuche mit HBr und HJ an. Es ergab sich, daß derartige Verbb. entstehen, wenn sie auch nicht ganz beständig sind und bei gewöhnlicher Temperatur Br bzw. J abspalten. *Glutinpeptonbromhydrat*, schneeweiß, sehr hygroskopische Masse, ll. in W. A. Aus der alkoh. Lsg. wird es durch Ä. gefällt. — Millonsche wie Biuret-Rk. positiv. Durch Gerbsäure keine Fällung, wohl aber durch Phosphorwolframsäure. *Glutinpeptonjodhydrat*, weiße, leicht zu Pulver zerreibliche Flocken, zersetzlich. Ll. in W., A., unl. in Ä. Durch Gerbsäure nicht gefällt; gefällt durch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure. Quecksilberchlorid

---

[1]) Ber. **33**, 2851—2858. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **26**, 110; vgl. JB. f. 1898, S. 2637 u. Zeitschr. physiol. Chem. **28**, 88; vgl. JB. f. 1899, S. 2547. — [3]) Ber. **33**, 3564—3568. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **22**, 255. — [5]) Ber. **33**, 2851; vgl. vorstehendes Referat. — [6]) Chemikerzeit. **24**, 14—15. — [7]) Ber. **25**, 1203; vgl. JB. f. 1892, S. 2123.

und Quecksilberchloridjodkalium geben Niederschläge, die in einem großen Überschuß von JK l. sind. Gegen Millon- und Biuret-Rk. wie das Bromhydrat sich verhaltend. Das HJ-Salz ist weniger hygroskopisch, kann ohne Veränderung auf 110° erhitzt werden. Smp. liegt über 130° C; die wäss. Lsg. reagiert sauer. J-Gehalt 23,25 Proz. und 21,85 Proz. Es ist kein einheitlicher Körper und kann in mehrere (vorläufig drei) Peptone zerlegt werden, Vf. ist es auch gelungen, ein Caseïnjodwasserstoffpeptonsalz herzustellen. *P. R.*

C. Paal. Über Glutinpeptonbrom- und -jodhydrat [1]). — Vf. hat bereits vor einigen Jahren die brom- und jodwasserstoffhaltigen Salze des Glutinpeptons [2]) in Gemeinschaft mit Fr. Schwarz dargestellt [3]). Vff. gewannen die Prodd. in fast quantitativer Ausbeute nach dem bei dem Glutinpeptonchlorhydrate [4]) beschriebenen Verfahren. — Durch Übersättigen der konz. wäss. Lsgg. der Salze mit Ammoniumsulfat konnte man die ursprünglichen Prodd. in die halogenwasserstoffsauren Propeptone und die eigentlichen Peptonsalze zerlegen. Der Gehalt der ursprünglichen Präparate an HBr war 21 bis 27 Proz., derjenige an HJ 28 bis 32 Proz. Aus den Propepton- und den Peptonsalzen wurden nach der Silbersulfatmethode die freien Basen erhalten. Die Präparate verhalten sich in bezug auf Löslichkeit in A., Hygroskopizität, Esterifizierungsvermögen usw. wie die salzsauren Salze. — Die Bromhydrate sind beständig, während die Jodhydrate nach längerer Aufbewahrung eine Spaltung erleiden. *P. R.*

Albumine. Globuline. Fibrin. Nucleoalbumine. Histone. Protamine.

G. Guérin. Über ein Unterscheidungsmerkmal des Eieralbumins, der Serine und der Serumglobuline [5]). — Lsgg. der *Serine* geben mit 15- bis 20%igem Formol keine Fällung und verlieren die Eigenschaft, durch Wärme bzw. HNO_3 koaguliert zu werden. *Eieralbumine* bleiben in Lsg. bei gleicher Behandlung klar, werden nicht durch Hitze, wohl aber durch HNO_3 in der Kälte koaguliert. *Serumalbumine* werden durch Formol nach und nach unl., konz. Lsgg. geben ein gelatinöses Coagulum, verd. Lsgg. eine flockige oder pulverige Fällung. *Tr.*

Hougardy. Über das Albumin aus Ochsenserum [6]). — Unterwirft man das Blutserum des Ochsen der fraktionierten Fällung mittels Ammoniumsulfat, so findet man keine Heterogenität des Albumins, wie man es nach den Angaben von Halliburton [7]) erwarten sollte. Die beobachteten verschiedenen Koagulationspunkte genügen nicht, zwei verschiedene Albumine anzunehmen. Dies zeigen auch folgende Versuche des Vfs.: 1. Eiweißproben, die bei 72 bzw. 80° koagulierten, gaben eine einheitliche totale Koagulation bei 65°, wenn sie 5 bis 6 Stdn. auf dieser

---

[1]) Chemikerzeit. **24**, 145. — [2]) Daselbst, S. 14; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Friedrich Schwarz, Über die brom- und jodwasserstoffsauren Salze der Glutinpeptone. Diss. Erlangen 1896. — [4]) Ber. **25**, 1202; vgl. JB. f. 1892, S. 2123. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] **12**, 465. — [6]) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 401—413. — [7]) Journ. of Physiology **5**, 152.

Temperatur gehalten worden waren. 2. Entfernte man die Proben nach 3 oder 4 Stdn., so blieb im Filtrat eine geringe, bei 80 bis 81° koagulierende Menge Eiweiß. 3. Eine neutrale, genau 3 Proz. Ammoniumsulfat enthaltende Eiweißlsg. koaguliert zunächst bei 72°; nach dem Filtrieren und Einfügen von einer genügenden Menge von $(NH_4)_2SO_4$ wurde das Gesamtalbumin des Filtrats gefällt, der Niederschlag in W. aufgelöst und wieder auf 3 Proz. des Salzes gebracht; diese neutrale Lsg. koaguliert wieder bei 72°. Eine dritte Koagulation, in derselben Weise erhalten; ging bei 71° vor sich. Nach dieser Koagulation fand sich kein Eiweiß mehr im Filtrat. *P. R.*

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. Die Eiweißbestandteile des Eiereiweiß [1]). — 61 Eiereiweiß wurden, mit Ammoniumsulfat fraktioniert gefällt. Vff. erhielten dabei 504 g Proteïnsubstanz, davon 278 g kristallisiert. Für sämtliche (17) Fraktionen wurden Drehungsvermögen, Zus. und die Koagulationstemperatur bestimmt und die Daten in Tabellen zusammengestellt. Isoliert wurden Ovomucin, Ovalbumin, Conalbumin und Ovomucoid. Das *Ovomucin*, ein Glycoproteïd, bildet etwa 7 Proz. der Eiweißsubstanzen des Eiereiweiß, wird durch Dialyse oder Verdünnung gefällt. Mit A. gewaschen und getrocknet ist es ein leichtes, weißes Pulver, teilweise l. in NaCl-Lsg.; die Lsg. ist nicht klebrig, trübt sich bei 75° und wird bei 78° flockig. Beim Kochen löst sich das Coagulum fast vollständig und erscheint in der Kälte wieder. Zus. von zwei Präparaten: 50,69 und 50,95 Proz. C, 6,71 und 6,85 Proz. H, 14,49 und 14,32 Proz. N, 2,28 und 1,94 Proz. S, 25,83 und 25,44 Proz. O. *Ovalbumin* ist der Hauptbestandteil des Eiweiß; 50 Proz. der Eiweißbestandteile sind in guten Kristallen von dieser Substanz erhalten. Die Koagulationstemperatur einer $2^1/_2$- bis $5^0/_0$igen wäss. Lsg. liegt bei 64°, Trübung erfolgt bei 60°; gibt man zu diesen Lsgg. 10 Proz. NaCl, so steigt die Koagulationstemperatur auf 70°. Präparate, die man durch Eindampfen einer wäss. Lsg. unter 50° gewinnt, lösen sich nicht mehr ganz in W. — Wenn das Albumin mit KOH oder NH_3 neutralisiert wurde, so bleibt die Lsg. auch bei 100° klar; bei Zusatz einer äquimol. Menge HCl trat sofort Fällung auf. $[\alpha]_D = -29{,}4$ im Mittel, Hopkins gibt $-30{,}7$ an. Mittlere Zus.: 52,75 Proz. C, 7,10 Proz. H, 15,51 Proz. N, 1,62 Proz. S, 0,122 Proz. P, 22,898 Proz. O. Aus dem Ovalbumin läßt sich durch Kochen mit verd. Säuren ein Kohlehydrat abspalten. Kocht man 10 g Ovalbumin mit 200 ccm $9^0/_0$iges H_2SO_4 3 Stdn., neutralisiert, filtriert und dampft auf 100 ccm ein, so konnte aus dem Filtrat auf übliche Weise ein *Osazon* (rund 0,3 g) erhalten werden. Smp. desselben 187 bis 189°. Man kann annehmen, daß das Albumin bei der Hydrolyse 3 bis 5 Proz. Kohlehydrat liefert. — Wahrscheinlich gehört das Kohlehydrat nicht zum Proteïnmol., sondern zu das Eiweiß begleitenden Substanzen. *Conalbumin*, aus den mittleren Fraktionen neben dem Ovalbumin erhalten, ist dem Ovalbumin ähnlich, koaguliert jedoch tiefer (bei 55 bis 59°). Mittlere Zus.: 52,25 Proz. C, 6,99 Proz. H, 16,11 Proz. N, 1,70 Proz. S, 22,95 Proz. O. Die Zus. zeigt also nur wenig Unterschied gegen das Ovalbumin. Die spez. Drehung konnte nur indirekt ermittelt werden. $[\alpha]_D = -36^0 21'$ bis 39°. *Ovomucoid* findet sich in den späteren Fraktionen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 422—450.

und verursacht hauptsächlich das steigende Drehungsvermögen und den größeren Schwefelgehalt dieser Zus.: 49,02 Proz. C, 6,45 Proz. H, 12,71 Proz. N, 2,38 Proz. S, 29,44 Proz. O. $[\alpha]_D = -61^0 38'$. *P. R.*

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. Die Proteïde des Eidotters [1]). — Kochsalzlsgg. lösen aus Eidotter eine beträchtliche Menge von Eiweißsubstanz, die die Eigenschaften der Globuline hat, da sie durch Dialyse oder Verdünnung aus ihren Lsgg. gefällt wird. Diese besteht aus einer Mischung von Verbb. eines Eiweißkörpers mit Lecithin. Verschiedene Präparate dieser Verb., *Lecithinnucleovitellin* genannt, enthalten 15 bis 30 Proz. Lecithin. Dies Lecithin läßt sich nicht durch Ä., leicht jedoch mit A. extrahieren. Das darin unl. lecithinfreie Prod. hat eine konstante Zus.: 51,24 Proz. C, 7,16 Proz. H, 16,38 Proz. N, 1,04 Proz. S, 0,94 Proz. P, 23,24 Proz. O. Bei der Digestion mit Pepsin liefert die Substanz *Paranucleïn* von verschiedener Zus. — Wenn die Analysen des Nucleovitellins und des Paranucleïns von Phosphorsäure frei berechnet werden, so ist die Zus. für den organischen Teil aller dieser Präparate so nahe dieselbe, daß daraus ersichtlich ist, daß das Proteïn und das Nucleïn beide Verbb. eines und desselben Proteïdkörpers, des Vitellins mit Phosphorsäure (vielleicht H_3PO_4, $H_8P_2O_9$) oder einer sehr einfachen organischen Phosphorsäure sind. Die mittlere Zus. frei von H_3PO_4 berechnet: 52,71 Proz. C, 7,46 Proz. H, 16,64 Proz. N, 1,05 Proz. S, 22,14 Proz. O. *P. R.*

Georg Lebbin. Über die Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern [2]). — Das mittlere Gewicht eines *Hühnereies* beträgt 50,5 g, der Schale 5,5 g, des Dotters 15,5 g und des Weißeies 29,5 g. Das Weißei enthält 86,61 Proz. H_2O, 10,93 Proz. Proteïne, 0,14 Proz. Fett, 0,71 Proz. Asche (0,22 Proz. P_2O_5, 0,004 Proz. Fe), das Gelbei enthält 47,53 Proz. H_2O, 17,45 Proz. Proteïne, 33,32 Proz. Fett, 1,67 Proz. Asche (1,43 Proz. P_2O_5, 0,026 Proz. Fe). Auf wasserfreie Substanz berechnet sind im Weißei 81,60 Proz. Proteïne, 1,04 Proz. Fett, 5,27 Proz. Asche (1,65 Proz. P_2O_5, 0,03 Proz. Fe) und im Gelbei 32,25 Proz. Proteïne, 63,51 Proz. Fett, 3,18 Proz. Asche (2,72 Proz. P_2O_5, 0,05 Proz. Fe) enthalten. Die mittlere Zus. eines Hühnereies beträgt demnach 10,89 Proz. Schale, 65,19 Proz. H_2O, 11,76 Proz. Eiweißstoffe, 10,3 Proz. Fett und 0,93 Proz. Aschenbestandteile. *Tr.*

Felix Seyfert in Hamburg. Verfahren zur Konservierung von Eiern. [D. R.-P. Nr. 110862] [3]). — Die Eier werden zerschlagen und *Eiweiß* und *Eigelb* gemeinsam oder getrennt zum Gefrieren gebracht und im gefrorenen Zustande aufbewahrt. *Oett.*

A. Panormow. Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Albuminin [4]). — Wie der Vf. nachgewiesen hat [5]), befinden sich im Hühnereiweiß zwei Eiweißverbb., *Albumin* und *Albuminin*, und zwar wahrscheinlich in gleichen Mengen. Die Zus. des Albuminins läßt sich durch die Formel $C_{144}H_{225}O_{50}N_{37}S_2$ ausdrücken. Seine Verb. mit HCl hat die Zus. $C_{144}H_{225}O_{50}N_{37}S_2 . 3\,HCl$. Dieses Verhältnis ändert sich

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 413—422. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 148—149. — [3]) Patentbl. 21, 852. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 249—252. — [5]) Daselbst 31, 555; JB. f. 1899, S. 2552.

nicht, wenn man die Einw. der Säure auf ein Minimum zurückführt. Je nach der Natur der Säure variiert das Verhältnis von Albumin zu der Zahl der Säuremoll., z. B.: 2 Albumine 5 HBr, Albumine $2 H_3PO_4$. Bei der Einw. von Methyl-, Äthylalkohol auf Albuminin, ebenso beim Erwärmen seiner wäss. Lsgg. ändert sich die prozentische Zus. desselben nicht, wohl aber seine Löslichkeit in W. Das erklärt der Vf. durch Poly- und Depolymerisation des Albuminins unter dem Einfluß dieser Agenzien. Vf. glaubt noch, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur verd. Säuren das Albuminin poly- und depolymerisieren. *Lw.*

L. Maillard. Über ein kristallisiertes Fibrin[1]). — Vf. hat früher einen kristallisierten Eiweißkörper beschrieben, der sehr nahe verwandt, wenn nicht identisch mit Fibrin ist[2]). Die Einwände von Dzierzgowski[3]) sucht nun Vf. in dieser Mitteilung zu entkräften. Allerdings enthält das kristallisierte Fibrin Calciumpalmitat und -stearat beigemengt. Daß durch 14tägiges Kochen mit A. das kristallinische Fibrin in eine amorphe Substanz verwandelt wird, ist nicht überraschend. Vf. hält an der Existenz eines Fibrins, das die Struktur und alle für den kristallinischen Zustand charakteristischen Eigenschaften hat, fest, wenn es auch nicht die geometrischen Konturen großer Kristalle besitzt. *P. R.*

Carlo Besana. Die Fabrikation des Caseïns zum technischen Gebrauch[4]). — Magermilch auf *Caseïn* zu verarbeiten empfiehlt sich wegen der großen Klebekraft alkalischer Caseïnlsgg. Die centrifugierte Milch wird, auf 55° erhitzt, mit 3 Prom. gewöhnlicher HCl versetzt; das abgeschiedene Caseïn wird nach dem Waschen mit W. ausgepreßt und zerkleinert. Das so bereitete Caseïn enthält 60 Proz. W. Magermilch liefert etwa 8,5 Proz. wasserhaltiges, 3,5 Proz. trockenes Caseïn. *P. R.*

Erwin Kobrak. Beiträge zur Kenntnis des Caseïns der Frauenmilch[5]). — 1. *Eine neue Methode zur Darstellung von Frauencaseïn.* Vf. versetzt zur Ausfällung des Frauencaseïns die mittels Centrifugierens von Fett befreite Milch mit $^1/_{10}$ n-Essigsäure ($^1/_5$ ihres Vol.) und dialysiert 5 Tage gegen täglich gewechseltes Chlf.-W. Der dekantierte und filtrierte Niederschlag wird mit sehr wenig Essigsäure versetztem W., A., Ä. gewaschen und im Soxhletapp. völlig entfettet. 2. *Eigenschaften des dargestellten Frauencaseïns.* Dem *Caseïn* ist durch 10 Proz. NaCl-Lsg. ein geringer Teil eines eiweißartigen Körpers zu entziehen. Wie Kuhcaseïn wird das Frauencaseïn aus alkalischen Lsgg. durch Säuren gefällt, und zwar in gallertigen, nicht derben Flocken. Ist ll. in überschüssiger Salz- und Phosphorsäure. Bei der Verdauung mit Pepsin-HCl scheidet sich — ebenso wie beim Kuhcaseïn — Paranucleïn aus. Wiederholt umgefälltes Frauencaseïn stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des Kuhcaseïns überein, daher glaubt Vf., daß der als Frauencaseïn bezeichnete Körper eine Verb. eines dem Kuhcaseïn ähnlichen Nucleoalbumins mit einem basischen Eiweißkörper (vielleicht einem Protamin oder Histon) ist. *P. R.*

---

[1]) Compt. rend. 130, 192—194. — [2]) Daselbst 128, 373; vgl. JB. f. 1899, S. 2557. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 65; vgl. JB. f. 1899, S. 2557. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 628—633; Ref. Chem. Centr. 71, I, 634. — [5]) Pflügers Arch. 80, 69—85; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1134.

M. Riegel und Joh. Ad. Rose in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Caseïnverbindungen. [D. R.-P. Nr. 106963][1]). — Läßt man *Caseïn* und salicylsaure Salze bei Ggw. von indifferenten Fll. aufeinander einwirken, so erhält man wasserl. Verbb., welche wegen ihrer schnellen Resorbierbarkeit und geringen Reizwirkung auf die Magenschleimhaut therapeutische Verwendung finden sollen. *Oett.*

„Nutricia“, Gesellschaft für Herstellung von Kindermilch nach Prof. Backhaus, Opdenhoff u. Co., in Berlin. Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Caseïnverbindungen mittels citronensaurer Salze. [D. R.-P. Nr. 115958][2]). — Man zerreibt *Milchcaseïn* in feuchtem Zustande mit Trinatriumcitrat, ev. unter Beigabe von $NaHCO_3$ oder Na_3PO_4 und trocknet das Prod. *Oett.*

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen organischen Säure aus Caseïn. [D. R.-P. Nr. 114273][3]). — *Caseïn* wird mit Pepsinsalzsäure digeriert, das Filtrat mit Na_2CO_3 neutralisiert und mit Eisenammoniakalaun versetzt. Die beim Erhitzen der Lsg. gefällte Eisenverb. der „*Caseïnsäure*“ wird filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Prod. ist unl. im Magensaft, wohl aber löst es sich im Darme. Durch Behandlung der Eisenverb. mit NH_3- oder Na_2CO_3-Lsg. erhält man das NH_4- oder Na-Salz der Caseïnsäure. *Oett.*

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zum Unlöslichmachen von Caseïn, Albumosen und den flüssigen Umwandlungsprodukten des Leims und der Gelatine. [D. R.-P. Nr. 107637][4]). — Durch Behandeln mit Formaldehyd nach dem Verfahren des Patents Nr. 99509[5]) können auch *Caseïn*, *Albumosen* und die fl. Umwandlungsprodd. des *Leims* und der *Gelatine* unl. gemacht werden. Die erhaltenen Prodd. sollen in Form von Schichten bzw. Überzügen zu technischen Zwecken, z. B. in der Photographie, in der Verbandstofftechnik usw., Verwendung finden. *Oett.*

Adolf Spitteler in Prien, Oberbayern. Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen aus Caseïn. [D. R.-P. Nr. 115681][6]). — Caseïnlsg. oder ungelöstes Caseïn in Ggw. von W. wird mit einem solchen Überschuß von Ätzalkali versetzt, daß eine Abscheidung der undurchsichtigen Teilchen eintritt. Aus der klaren Lsg. (nach erfolgter Entfernung der undurchsichtigen Teilchen) wird das Caseïn abgeschieden und in beliebiger Weise weiter verarbeitet. *Oett.*

Luigi Chialiva und Jules Dupont in Ecouer. Verfahren zur Herstellung eines Fixatifs. [D. R.-P. Nr. 113915][7]). — Man löst entweder *Caseïn* in Methylalkohol oder setzt zu einer wäss. Caseïnboraxlsg. acetonfreien absoluten Methylalkohol zu und trennt die Lsgg. nach längerem Stehen von den Abscheidungen. Das Fixatif trocknet sehr rasch und glänzt nicht. *Oett.*

Ivar Bang. Bemerkungen über das Nucleohiston[8]). — Lilienfeld hat aus dem Wasserextrakt der Thymusdrüse und der isolierten

---

[1]) Patentbl. 21, 216. — [2]) Daselbst, S. 1583. — [3]) Daselbst, S. 1432. — [4]) Daselbst, S. 217. — [5]) Daselbst 19, 794; vgl. JB. f. 1898, S. 2648. — [6]) Patentbl. 21, 1575. — [7]) Daselbst, S. 1355. — [8]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 508—519.

Lymphzelle durch Fällung mit Essigsäure einen Niederschlag erhalten, den er *Nucleohiston* nennt. Nach Ansicht des Vfs. gibt es jedoch kein Nucleohiston. Zunächst muß, um ein nucleoproteïdfreies Nucleohiston darzustellen, die Thymus erst mit 0,9 %iger NaCl-Lsg. erschöpft werden. Das wäss. Extrakt enthält nach Vf. Histon, Nucleïnsäure und Nucleoproteïd, und setzt man Essigsäure dazu, so bekommt man einen Niederschlag, der aus diesen Körpern (= das „Nucleohiston" von Lilienfeld) besteht. Wird nun das „Nucleohiston" mit 0,8 %iger HCl extrahiert, so geht das Histon in Lsg. und das „Nucleoproteïd + Nucleïnsäure (= das „Leukonucleïn" von Lilienfeld) bleibt zurück. *P. R.*

A. Kossel. Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung des Herrn Ivar Bang[1]). — Bang vermengt die Frage nach der Existenz des *Nucleohistons* mit der Frage nach dem präformierten Vorkommen in der Zelle. Ob das Nucleohiston in der Zelle präformiert ist oder nicht, bleibt nach den Untersuchungen von Bang ebenso unentschieden wie vorher. *P. R.*

Richard Leipziger. Über Stoffwechselversuche mit Edestin[2]). — Der Versuchshund assimilierte bei den Fütterungsversuchen mit Edestin und Phosphaten eine viel geringere Menge Phosphor als in den Versuchen von Steinitz[3]), bei denen Vitellin verfüttert wurde. Der größte Teil des mit der Nahrung eingeführten Ca wurde resorbiert und zurückgehalten; geringer war hingegen die Resorption des Magnesiums. Die zurückgehaltene Ca-Menge war jedoch größer, als es der zurückgehaltenen Ca-Menge entspricht, wenn Ca und P zur Bildung der Knochensubstanz verwendet wäre. *P. R.*

E. Merck in Darmstadt. Herstellung von Tuberkulosetoxin durch fraktionierte Auslaugung von Tuberkelbazillen. [D. R.-P. Nr. 108593][4]). — Um eine möglichst große Ausbeute an *Tuberkulosetoxin* zu erhalten, ohne dabei das Toxin durch Anwendung hoher Temperaturen zu schädigen, werden entfettete, von Mucin befreite, zerkleinerte Tuberkelbazillen mit einem Auslaugungsmittel, z. B. W., zunächst stundenlang bei 35° behandelt, dann die Fl. abgegossen, der Rückstand neuerlich stundenlang mit dem Lösungsmittel bei 40° behandelt, die Fl. wieder abgegossen und so weiter fortgefahren, bis die Temperatur von 100° erreicht ist. Sämtliche Auszüge werden vereinigt und in der Kälte bei Luftleere konz. *Oett.*

Emil Behring und W. G. Ruppel in Marburg. Verfahren zur Herstellung einer hochgiftigen und immunisierenden Substanz aus Tuberkelbazillen bzw. Tuberkelbazillenkulturen. [D. R.-P. Nr. 108516][5]). — Mucinfrei gewaschene, getrocknete und zerkleinerte Tuberkelbazillen werden mit W. ausgelaugt. Aus der durch Centrifugieren von den Bazillen getrennten Fl. fällt Essigsäure oder eine Mineralsäure *tuberkulinsaures Tuberkulosamin*. Aus dem Filtrat dieser Fällung wird durch HCl-haltigen A. *Tuberkulinsäure* gefällt. Das tuberkulinsaure Tuberkulosamin wird durch verd. H_2SO_4 in das Sulfat übergeführt, welches, mit Hilfe von Barytwasser zers., das *Tuberkulosamin* liefert. Werden die mit W. bereits extrahierten Bazillen mit sehr verd. Sodalsg. ausgelaugt und die Lsg.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **30**, 520—522. — [2]) Pflügers Arch. **78**, 402—422; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 210. — [3]) Pflügers Arch. **72**, 75. — [4]) Patentbl. **21**, 452. — [5]) Daselbst, S. 452.

mit essigsäurehaltigem A. versetzt, so fällt eine *Eiweißverb.* der *Tuberkulinsäure* (tuberkulinsaures Albumin) aus. Die immunisierende bzw. giftige Wirkung der drei Substanzen wächst in der Reihenfolge: Säure, Salz, Base. *Oett.*

Nucleoproteïde. Hämoglobin. Blut.

P. A. Levene. Über die Bereitung von Nucleïnsäuren[1]. — Vf. behandelt bei seiner Methode frische Gewebe, Nucleoproteïde sowohl als auch Paranucleoproteïde mit starkem Alkali (5 %iges NaOH oder 8 %iges NH_3) und läßt 1 bis 2 Stdn. an einem kühlen Orte stehen. Diese Lsg. oder Mischung neutralisiert man dann langsam mit Essigsäure, so daß die Temperatur beim Zugeben der Säure nicht zu hoch steigt, was auch durch Eiszusatz vermieden werden kann. Ist die Mischung nur noch schwach alkalisch, so gibt man eine gesättigte Pikrinsäurelsg. zu, bis die Fl. neutral oder nahezu neutral ist, macht hierauf mit Essigsäure stark sauer, läßt einige Zeit stehen und gibt zur filtrierten Fl. so lange 95 %igen A., bis noch eine Fällung entsteht. Diese Fällung ist *Nucleïnsäure.* Die Pikrinsäure beseitigt die Proteïnsubstanzen. In Abwesenheit von Acetaten kann Nucleïnsäure durch A. nicht gefällt werden. *Tr.*

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. Die Nucleïnsäure des Weizenembryos und seine Proteïnverbindungen[2]. — Der Embryo des Weizenkorns enthält: 1. *Eine Nucleïnsäure* in beträchtlicher Menge. Sie ist unl. in W., gibt mit Eiweißsubstanzen l. wie unl. Verbb., liefert bei der Hydrolyse Guanin, Adenin, Phosphorsäure und andere noch nicht definierte Substanzen. Zus.: 36,48 Proz. C, 4,48 Proz. H, 16,17 Proz. N, 8,96 Proz. P, 33,91 Proz. O. Die Säure ist mit keiner bisher beschriebenen Nucleïnsäure identisch. Bei der Hydrolyse liefert sie keine Art von Zucker. Sie unterscheidet sich von Bangs Guanilsäure scharf durch das in W. l. K-Salz und durch das Verhältnis des P zu N (1:4 statt 1:5). 2. *Leukosin,* ein Albumin (etwa 10 Proz. des Embryos) ist früher vom Vf. in kleinen Mengen im ganzen Korn des Weizens, des Roggens, der Gerste und reichlich im Malz gefunden worden. Es scheidet sich als flockiger Niederschlag aus dem schwach sauren wäss. Extrakt aus beim Erwärmen auf 52°, doch nicht vollständig, da $^1/_3$ desselben erst bei 65 bis 100° erhalten wird. — Bei Sättigen der wäss. Extrakte des Kornes mit NaCl scheidet sich das Leukosin als in W. ll. Verb., aus dem Extrakt des Embryos als in W. unl. Verb. mit etwa 30 Proz. Nucleïnsäure. Aus dieser letzten Fällung entzieht verd. Salzlsg. eine kleine Menge von fast P-freiem Proteïd von derselben Zus. als Leukosin. Durch Dialyse des wäss. Extrakts gegen W. wird fast alles Leukosin ausgeschieden, nicht wie ein Globulin, sondern mit etwa 20 Proz. Nucleïnsäure. Zus. (berechnet auf die nucleïnsäurefreie Substanz): 52,65 Proz. C, 7,04 Proz. H, 16,43 Proz. N, 1,32 Proz. S, 22,56 Proz. O. 3. *Ein Globulin* durch Dialyse und durch Verdünnung gefällt. Ausbeute etwa 5 Proz. des Embryos. Die Lsg. desselben in 16 %iger NaCl-

---

[1] Amer. Chem. Soc. J. 22, 329—331. — [2] Daselbst, S. 379—409.

Lsg. trübt sich bei 87° und flockt bei 90° aus. Dieses Globulin enthält noch 6 bis 17 Proz. Nucleïnsäure. Zus. (berechnet auf nucleïnsäurefreie Substanz): 51,57 Proz. C, 7,07 Proz. H, 18,6 Proz. N, 0,65 Proz. S, 22,11 Proz. O. Edestin enthält $^1/_3$ S mehr. 4. *Proteose*, durch Sättigung des globulin- und albuminfreien wäss. Extrakts mit NaCl gewonnen. Zus.: 49,94 Proz. C, 6,80 Proz. H, 17,08 Proz. N, 1,24 Proz. S, 24,94 Proz. O. 5. *Proteose*, l. in gesättigter NaCl-Lsg., gefällt durch A. aus der durch Dialyse vom Salz befreiten Lsg. Zus.: 48,65 Proz. C., 6,75 Proz. H, 16,68 Proz. N, 1,10 Proz. S, 26,82 Proz. O. Beide Proteosen bilden etwa 3 Proz. des Embryos. Ungefähr $^1/_3$ des Gesamtstickstoffs wird durch W. und Salzlsgg. dem Embryo nicht entzogen. Dieser N ist von P begleitet und gehört wohl meistenteils unl. Verbb. von Nucleïnsäure und von Proteïden an. — Die P-haltigen Präparate von Globulin und Leukosin geben bei der Digestion mit Pepsin-HCl Nucleïnsäure im Verhältnis des in ihnen enthaltenen Phosphors. — Die Proteïde des Embryos unterscheiden sich von denen des ruhenden Endosperms durch die Leichtigkeit, mit der sie Veränderungen unterliegen. Diese rühren von der Verteilung der Säuren zwischen dem Proteïn und anderen basischen Moll. her, so daß in den Extrakten des Embryos Verbb. entsprechend den verschiedenen Bedingungen mit verschiedenem Säuregehalt sich bilden. Vf. hat gezeigt, daß Globulin, Edestin mit einem, mit zwei und auch noch mit einer noch größeren Anzahl von Säuremolekülen kristallinische Verbb. eingehen kann. Es ist Grund vorhanden, anzunehmen, daß alle natürlichen Proteïnsubstanzen ähnliche Verbb. bilden, d. h. daß die Proteïne mehrsäurige Basen sind, und daß der saure Charakter, den die Proteïde zeigen, auf die Säuren zurückzuführen ist, die an die Proteïnmoleküle in ähnlicher Weise gebunden sind wie in den Salzen der Purinbasen. Dieser Ansicht entsprechend, kann man zwischen Nucleïnen und Nucleoproteïden nicht scharf unterscheiden, indem die ersteren nur eine größere Anzahl von Nucleïnsäuremolekülen zu einem Proteïnmolekül vereinigt enthalten. Daß der Weizenembryo wirklich dieselben Nucleïnsäureverbb. enthalte, wie sie aus den Extrakten isoliert wurden, ist sehr unwahrscheinlich. Nur der Schluß kann gezogen werden, daß der Embryo die verschiedenen beschriebenen Proteïnsubstanzen enthält zusammen mit Nucleïnsäure, und diese entsprechend verschiedenen Bedingungen eine Anzahl von verschiedenen Verbb. bilden. *P. R.*

Alberto Ascoli. Über den Phosphor der Nucleïnstoffe[1]). — Vf. suchte zu entcheiden, ob die *Nucleïnsäuren* den Phosphor als Metaphosphorsäure enthalten. Zu diesem Behufe wird *Nucleïn* bzw. das *Paranucleïn* durch konz. NaOH gespalten, die Lsg. mit W. verd. und mit so viel $FeCl_3$ gefällt, daß die Fl. zu einem nicht allzu dicken Brei wird. Das in dieser Weise aus 350 g Leukonucleïn hergestellte hellgelbe Filtrat wurde mit dem $1^1/_2$ fachen Vol. einer Mischung von konz. HCl und 85 %igem A. gefällt. Der entstandene Niederschlag wird mit A. und Ä. getrocknet, mehrmals mit W. extrahiert, die filtrierten Extrakte fällt man durch salzsauren A. Die Ausbeute an diesem Prod. betrug über 3 g, es war l. in W. und die Analyse charakterisierte es als eine Nucleïn-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 156—160.

säure mit 9,49 Proz. P. Es war nicht möglich, daraus ein P-reicheres Präparat zu gewinnen. Weiterhin ergab sich, daß Leukonucleïn keinen in Form von Metaphosphorsäure gebundenen P enthält. — Zu demselben Resultat führte auch die Untersuchung des Caseïns. *P. R.*

H. Stassano. Über die Verbindung der Nucleïne mit Metallverbindungen, Alkaloiden und Toxinen[1]). — Nach Sublimatvergiftung der Tiere befindet sich das Quecksilber in wirklicher Verb. mit den *Nucleïnen*, aus welchen Quecksilber nur sehr langsam durch Schwefelammonium abgespalten wird. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Vergiftung mit arseniger Säure für das Arsen. Auch Strychnin, dann Toxine, wie Ricin, ferner Tetanustoxin verbinden sich mit den Nucleïnen. *P. R.*

Motonosuke Goto. Über die Lösung der Harnsäure durch Nucleïnsäure und Thyminsäure[2]). — Sowohl Thymin- als *Nucleïnsäure* besitzen ein beträchtliches Lösungsvermögen für Harnsäure. Unter geeigneten Bedingungen wird fast die ganze Menge der Harnsäure durch Nucleïnsäure in Lsg. gehalten. Ist das Verhältnis zwischen Nucleïnsäure oder *Thyminsäure* einerseits und der Harnsäure andererseits ein günstiges, so wird die Ausscheidung der Harnsäure, falls sie überhaupt eintritt, erheblich verzögert. *P. R.*

Karl Schwickerath in Detroit, Michigan, V. St. A. Verfahren zur Reinigung von aus Hefe hergestellter Rohnucleïnsäure. [D. R.-P. Nr. 113164][3]). — Aus der Rohnucleïnsäure wird die hartnäckig anhaftende schleimige braune Verunreinigung auf einfache Weise entfernt durch vorsichtige Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler oder schwach alkalischer Lsg.; dieselbe bildet mit ausgeschiedenem Manganoxydhydrat eine unl. Verb., welche durch Filtration leicht abgeschieden werden kann. Aus dem Filtrat kann man die *reine Nucleïnsäure* z. B. mit angesäuertem A. ausfällen. *Oett.*

Léon Herlant. Untersuchungen über die Nucleïnsäure aus unreifer Lachsmilch, aus Kalbsthymus und aus Hefe[4]). — I. *Nucleïnsäure aus unreifer Lachsmilch.* Aus unreifer Lachsmilch wird nach dem Kupfer-Kaliverfahren die Verb. $C_{40}H_{51} . {}^8/_{10} Cu . 2^1/_{10} N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5 + 8^1/_2 H_2O$, mittels Kaliumacetat die Verb. $3 (C_{40}H_{50}Cu_3N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5 + 4 H_2O) + 7 (C_{40}H_{52}Cu_2N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5 + 2 H_2O) + 3 (C_5H_5N_5)$ erhalten. Daraus die kupferfreie Nucleïnsäure berechnet: $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5$. — II. *Nucleïnsäure aus Thymus.* Mittels des Cu-K-Verfahrens nach vorheriger Verdauung mit Magensaft wurde erhalten: $3 (C_{40}H_{52}Cu_2N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5) + 2 (C_{40}H_{50}Cu_3N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5)$; mittels Kaliumacetat $2 (C_{40}H_{52}Cu_2N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5) + 2 (C_{40}H_{50}Cu_3N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5) + C_5H_5N_5 + 4 H_2O$, woraus die Nucleïnsäure berechnet: $C_{40}H_{50}N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5$. — III. *Nucleïnsäure aus Hefe.* Die Myconucleïnsäure gibt als Spaltungsprodd. Guanin, Adenin und eine Kupferoxyd reduzierende Substanz. *P. R.*

Alberto Ascoli. Über ein neues Spaltungsprodukt des Hefenucleïns[5]). — Aus Thymusnucleïn konnte Vf. nach einer im wesent-

---

[1]) Compt. rend. **131**, 72—74. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **30**, 473—477. — [3]) Patentbl. **21**, 1280. — [4]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 148—159; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 870. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **31**, 161—164.

lichen mit der Jonesschen [1]) übereinstimmenden Methode größere Mengen ganz reinen Thymins darstellen. Das in derselben Weise aus *Hefenucleïn* gewonnene Prod. verhält sich gegen $AgNO_3$ und Phosphorwolframsäure ähnlich wie Thymin, kristallisiert jedoch fast ausschließlich in rosettenförmig angeordneten Nadeln, sublimiert nicht so leicht unzersetzt wie Thymin, ist in heißem W. l., in kaltem ziemlich schwer l. Fast unl. in A. und Ä., ll. in NH_3, bildet keine Verbb. mit HCl noch mit HNO_3; aus wäss. Lsg. wird sie durch Quecksilbernitrat niedergeschlagen. Die empirische Zus. $C_4H_4N_2O_2$ entspricht der des *Uracils*. Den Beweis, ob wirklich Uracil vorliegt, müssen weitere Versuche lehren. *P. R.*

S. Metalnikoff. Studien über das Spermatoxin [2]). — Vf. beschäftigte sich mit einem für Meerschweinchensperma giftigen Serum. *P. R.*

Heinrich Struve. Zur Bedeutung der Florenceschen Reaktion [3]). — Die von Florence (1895) beschriebene Jod-Jodkalium-Rk. zur Konstatierung von Spermaflecken [4]) kommt allen denjenigen Stoffwechselprodd. zu, die zur Gruppe des Cholins gehören, wie z. B. Cholin, Betaïn, Neurin, Muscarin usw. Zur Prüfung einer Substanz werden einige Tropfen der wäss. Lsg. derselben, auf einem Objektglas bei 100° eingetrocknet, mit einer starken Lsg. von J in JK (6 Tle. JK, 2 Tle. J und 100 Tle. W.) versetzt und bei 70 facher Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet. Bei Ggw. einer cholinartigen Substanz zeigen sich nach einigen Augenblicken braunschwarz tingierte, feine Kristalle. Bei negativem Resultat muß der Versuch unter Zusatz von verd. HCl wiederholt werden. Wirklicher Samenfleck gibt sofort, Nasensekret und Eigelb erst nach Behandlung mit HCl die Kristalle. Um diese aus Blut zu erhalten, muß man dasselbe durch A. unter Zusatz von HCl fällen. Im Eiweiß konnte Ggw. von Cholin nicht nachgewiesen werden. Durch die Florencesche Rk. können auch im Pflanzenreich cholinartige Stoffwechselprodd. nachgewiesen werden. Die Rk. war positiv bei weißem und schwarzem Senf, Mutterkorn, Hyazinthen-, Rosen-, Lindenblättern und -blüten, Champignons, Penicillium glaucum, Erdbeeren, Kirschen, verschiedenen Teesorten, Mehl, Blättern, Stengeln, Ranken von Reben, Weintrauben. Negativ war sie bei Kaffeebohnen und Cokablättern. Über die Zus. und die Eigenschaften der Kristalle weiß man nur wenig. Die Kristalle nehmen unter dem Mikroskop nach und nach an Größe zu, bis zu einem Maximum, dann beginnt augenblicklich ihr Zerfall durch Verflüssigung. Trocknet man das Präparat nach dem Verschwinden der Kristalle an der Luft ein und gibt das Reagens wieder hinzu, so treten die früheren Kristalle in unveränderter Form wieder hervor, um kurz darauf wieder zu verschwinden. Bei Zusatz von Jodsäure halten sich die Kristalle jedoch 10 Tage. *P. R.*

Adolf Jolles in Wien. Verfahren zur Darstellung einer eisenhaltigen Nucleïnverbindung aus Blut. [D. R.-P. Nr. 112933] [5]). — Eine auf bekannte Art gewonnene Blutfarbstofflsg. wird mit dem gleichen Vol. 10 %iger HCl oder entsprechend konz. organischer Säure versetzt.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **29**, 461. — [2]) Ann. Inst. Pasteur **14**, 577—589; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1031. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **39**, 1—8. — [4]) Dr. Florence, Du sperme et des taches de sperme en médecine légale. Lyon 1897. — [5]) Patentbl. **21**, 1110.

Der erhaltene, alles Fe in Form einer eiweißartigen Verb. enthaltende Niederschlag wird abfiltriert, mit A. gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Prod. ist l. in W. und verd. A., es hat einen schwach bitteren Geschmack und eine schwach saure Rk. Es soll allein oder mit anderen Arzneimitteln zusammen verwendet werden. *Oett.*

Max Oker-Blom. Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung[1]). — I. *Die elektrische Leitfähigkeit des Blutes.* Die verschiedenen untersuchten Leitfähigkeiten werden auf die Leitfähigkeit des Blutserums als Einheit bezogen („Physiologische Leitfähigkeit"). Die elektrische Leitfähigkeit für defibriniertes Rinderblut fand Vf. bei 25° zu 52,50 bis 70,89, für dessen Serum zu 114,40 bis 131,08, für defibriniertes Schweineblut zu 44,49 bis 51,51 und für dessen Serum zu 119,34 bis 126,77. Die Leitfähigkeit der Blutkörperchen ist demnach fast gleich Null. Verdünnen des Serums oder des Blutes mit W. steigert die physiologische Leitfähigkeit, da einerseits der beeinträchtigende Einfluß der Nichtelektrolyte, Eiweißkörper usw. verringert wird, andererseits das W. hydrolytische Spaltungen organischer Verbb. und des Natriumcarbonats bewirkt. — Leitfähigkeit von Rinderblut stieg bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 25, 30, 35, 40° von 49,25 auf 52,87, 57,38, 62,70, 69,02. — Durch mehrtägiges Stehen dunkelrot gewordenes Blut hatte dieselbe elektrische Leitfähigkeit wie dasselbe mit Luft gesättigte Blut. *P. R.*

J. Hladík. Zur Kenntnis der Alkalescenzbestimmungen kleiner Blutmengen[2]). — Die Alkalescenzbestimmung gelingt am besten, wenn man 0,1 ccm *Blut* nach Zusatz von 5 ccm 1%iger NaCl-Lsg. centrifugiert, das klare Serum abgießt, mit $^1/_{50}$ n-HCl übertitriert und mit $^1/_{50}$ n-NaOH gegen Lacmoid zurücktitriert. Die Bestimmung der Alkalescenz in den roten Blutkörperchen ist weniger verläßlich. Die Alkalescenz der Blutasche ist schon deshalb geringer als die des Blutes, da gewisse organische Verbb. des Blutes in der Asche fehlen. Weitere Versuche ergaben, daß, wenn im Blute neben ungesättigten Phosphaten auch NaCl vorhanden ist, die Werte für die durch anorganische Verbb. bedingte Alkalescenz, die in der Blutasche ermittelt werden kann, jedenfalls zu hoch ausfallen. *P. R.*

Waldvogel. Die Salkowskische Blutalkalescenzbestimmung[3]). — Die im Titel erwähnte Bestimmung wird wie folgt ausgeführt: In das untere Schälchen des Schlösingschen App. bringt man 20 g $(NH_4)_2SO_4$, 20 ccm W. und 10 ccm des zu untersuchenden *Blutes*, in das obere Schälchen 10 ccm n-H_2SO_4. Nach 5 Tagen wird die H_2SO_4 zurücktitriert. Auf 100 ccm Blut berechnet, fand Vf. als Verbrauch an Alkali (NaOH) 368 bis 400 mg für Männer-, 302 bis 314 mg für Frauenblut. Parallelismus zwischen Temperatur und Alkalescenz besteht nicht. *P. R.*

E. Gley und P. Bourcet. Gegenwart von Jod im Blute[4]). — Jod ist ein Bestandteil des *Blutes.* Vff. konnten nach der Methode von P. Bourcet[5]) aus Hundeblut 0,013 bis 0,112 mg Jod pro Liter finden.

---

[1]) Pflügers Arch. **79**, 111—145; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 481. — [2]) Zeitschr. klin. Med. **39**, 194—201; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 774. — [3]) Deutsche med. Zeitg. **26**, 685—686; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1156. — [4]) Compt. rend. **130**, 1721—1724. — [5]) Daselbst **128**, 1120; vgl. JB. f. 1899, S. 411.

Dieses findet sich im flüssigen Teile des Blutes mit Proteïnsubstanzen verbunden, also in einer ähnlichen Form wie in der Schilddrüse. Weitere Versuche sollen die Abhängigkeit des Jodgehaltes von der Ernährungsweise des Tieres, wie auch den Einfluß der Thyreoidektomie darauf feststellen. *P. R.*

Adolf Jolles. Phosphometer, Apparat zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im Blute für klinische Zwecke[1]). — Mit einer Capillarpipette entnommenes *Blut* (0,1 ccm = 100 ccm) wird in einem Platintiegel mit 1 ccm einer 10 %igen Soda-Salpeterlsg. eingedampft, der Rückstand bei 120 bis 150° getrocknet, mit 0,1 g der genannten Salzmischung (3:1) erwärmt und zum Schluß geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in 1 ccm verd. HNO_3 (spez. Gew. 1,2) gelöst und mit dest. W. in einen Cylinder von 12 ccm Inhalt gespült und bis zur Marke aufgefüllt. In der Lsg. wird der Gehalt an P_2O_5 auf kolorimetrischem Wege in einem vom Vf. angegebenen App., dem „*Phosphometer*“, bestimmt. — Die Beleganalysen ergeben, daß im Blute gesunder Individuen der P-Gehalt zwischen 23,3 und 47,1 mg pro 100 ccm Blut schwankt. Weibliche Individuen enthielten ein relativ P-ärmeres Blut als männliche. *P. R.*

Th. Rumpf und O. Schumm. Über eine durch Fütterung mit Ammonsulfat erzeugte chemische Veränderung des Blutes[2]). — Eine 27 Pfund schwere Hündin erhielt vom 18. April 1896 bis zum 6. August desselben Jahres mit mehreren Unterbrechungen 660 g Ammonium sulfuricum, dann von Oktober 1897 an bis Juli 1899 an 4000 bis 5000 g desselben Salzes. Die Untersuchung des *Blutes* der getöteten Hündin ergab als hauptsächlichsten Befund eine Verarmung an freiem, bzw. organisch gebundenem Na mit gleichzeitiger Erhöhung des Chlornatrium- und des Calciumgehaltes und eine Verminderung des Wassergehaltes des Blutes. *P. R.*

Richard Weigert. Über das Verhalten der in Äther löslichen Substanzen des Blutes bei der Digestion[3]). — Blutkörperchen enthalten in Ä. l. Substanzen, deren Menge beim Stehen in Wärme abnimmt. Mit der Abnahme des Ätherextrakts geht eine Zunahme der in Ä. l. Säuren Hand in Hand. Die ersterwähnte in Ä. l. Substanz ist kein Fett. *P. R.*

L. Lapicque und H. Gilardoni. Über den Eisengehalt des Pferdehämoglobins[4]). — Der Eisengehalt des *Pferdehämoglobins* ist einerseits zu 0,45 bis 0,47 Proz., andererseits (von Linoffski) zu 0,335 Proz. angegeben. Vff. haben das Pferdehämoglobin nach zwei Verfahren, einmal ähnlich wie Jacquet, dann nach Hoppe-Seyler dargestellt und haben in dem nach der ersten Methode dargestellten Hämoglobin 0,29 bis 0,30 Proz. Fe ermittelt. Das nach dem zweiten, langsameren Verfahren erhaltene Prod. ergab 0,33 bis 0,34 Proz. Fe. Nach Ansicht der Vff. repräsentieren die ersten Zahlen jene Werte an Fe, die dem Gehalt des Hämoglobins, wie es im Blute vorkommt, entsprechen; das nach dem zweiten Verfahren dargestellte Prod. scheint bereits verändert zu sein. Das Kristallwasser bedingt nicht den Unter-

---

[1]) Wien. med. Wochenschr. 1899, Nr. 46 u. 47; Ref. Chem. Centr. 71, I. 486. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 249—256. — [3]) Pflügers Arch. 82. 86—100; Ref. Chem. Centr. 71, II, 921. — [4]) Compt. rend. 130, 1333—1335.

schied beider Prodd. Verschiedene Hämoglobine mit verschiedenem Fe-Gehalt sind im Blute nicht vorhanden. *P. R.*

M. L. G. de Saint-Martin. Neue Untersuchungen über die Absorptionsfähigkeit des Hämoglobins für Sauerstoff und Kohlensäure [1]). — Aus den in Tabellen niedergelegten Versuchsergebnissen schließt Vf., daß es unmöglich ist, namentlich in pathologischen Fällen, die Menge des *Hämoglobins* mittels der Messung der absorbierenden Kraft des Blutes zu bestimmen. *P. R.*

Karl Ipsen. Ein weiterer Beitrag zum spektralen Blutnachweis [2]). — Kalium acetic. purum in Verb. mit reinem destilliertem A. ist ein geeignetes Mittel zum Extrahieren des *Blutfarbstoffs.* Das Blutrot geht als alkalinisches Hämatin durch energisches Digerieren bei 38 bis 40° in Lsg. und läßt sich durch Reduktion mittels gelben Schwefelammoniums in Stokes red. Hämatin umwandeln. — Der Nachweis von verändertem Blut mit geröstetem $CuSO_4$ bei Ggw. von reinem A. ist auch bei recenten Blutflecken anwendbar, wenn man dem $CuSO_4$-A. gleich anfänglich 1 bis 2 Tropfen reiner konz. H_2SO_4 zusetzt. *P. R.*

M. Nencki und J. Zaleski. Untersuchungen über den Blutfarbstoff [3]). — I. *Die Äther des Hämins. Acethämin.* Darst. In 1 Liter Eisessig wird pulveriges NaCl, bis bei Zimmertemperatur nichts mehr davon gelöst wird, eingetragen und die Lsg. auf dem Wasserbade auf 90 bis 95° erwärmt. Dem Eisessig wird nun frisches, defibriniertes Rinder- oder Pferdeblut zugesetzt, die Mischung auf 85 bis 90° erwärmt und filtriert. Nach 24 Stdn. wird die Essigsäure von den ausgeschiedenen Häminkristallen abgegossen und werden die Kristalle mit W., dann mit 60 bis 70%igem A. gewaschen. Aus 100 Liter Eisessig und 20 Liter *Blut* 110 g Hämin erhalten. Umkristallisiert durch Auflösen in alkoh. NH_3 oder in chininhaltigem Chlf. und Vermischen der Lsg. mit heißem Eisessig. — Zus.: 62,43 bis 62,58 Proz. C., 5,14 bis 5,49 Proz. H, 8,58 bis 8,66 Proz. N, 5,35 bis 5,64 Proz. Cl, 8,60 bis 8,77 Proz. Fe, entsprechend der Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$. Mikroskopisch dünne Blättchen und Säulchen des triklinen Systems, zeigen starken Pleochroismus, sind doppelbrechend, optisch-negativ. In verd. Alkalien, NH_3, Lsgg. organischer Basen ll. In verd. organischen und Mineralsäuren, Chlf., Ä., Aceton unl. Etwas l. in A. — Sintert gegen 240°, schm. selbst bei 300° nicht. — Das Acetyl ersetzt nicht einen Hydroxylwasserstoff, da das Acethämin gleich wie das Hämin von der Formel $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$ zwei freie Hydroxyle enthält, wie dies durch die Darst. des Mono- und des Diäthyläthers des Acethämins bewiesen wird. — *Der Dimethyläther des Hämins.* Darst.: Rohacethämin aus Pferdeblut wurde in chininhaltigem Chlf. in der Wärme gelöst und in kleinen Portionen auf je 10 ccm der Lsg. 50 ccm mit HCl gesättigter Methylalkohol zugesetzt. Beim langsamen Erkalten bilden sich wetzsteinförmige, zu Rosetten gruppierte Kristalle. Zus.: 63,86 bis 63,95 Proz. C, 5,55 bis 5,79 Proz. H, 8,53 bis 8,72 Proz. N, 5,04 bis 5,42 Proz. Cl, 8,57 bis 8,77 Proz. Fe. Methyl-

---

[1]) Compt. rend. **131**, 506—509. — [2]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen **19**, 1—9; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 688. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **30**, 384—435.

zahlen: 4,26 Proz., 4,12 Proz., 4,13 Proz. CH_3, entsprechend der Formel $C_{32}H_{29}(OCH_3)_2ON_4ClFe$. In wäss. NH_3 oder NaOH unl. Bei 300° noch nicht geschmolzen. — *Die Äthyläther des Acethämins.* Darst. des *Monoäthyläthers.* Die weingeistige Lsg. des Blutfarbstoffs wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt und mit erwärmter HCl (auf 1 Liter Lsg. 10 ccm HCl) versetzt und in der Kälte stehen gelassen, worauf sich die Kristalle des Monoäthyläthers ausscheiden. Das Präparat ist nach Vff. identisch mit dem β-Hämin von Mörner. *Diäthyläther des Acethämins:* 4 g Acethämin und 4 g Chinin wurden in 200 ccm kalten Chlf. gelöst; andererseits 350 ccm absoluter A. und 35 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von Chlf.-Lsg. noch 5 Min. lang beim Sieden erhalten. Nach mehreren Stunden scheiden sich Kristalle in sternförmig gruppierten Nadeln aus. Unl. in Alkalien, ll. in Chlf. Zus.: 64,18 bis 64,31 Proz. C, 5,65 bis 5,93 Proz. H, 7,94 bis 8,02 Proz. N, 8,13 bis 8,18 Proz. Fe, 4,98 bis 5,3 Proz. Cl, C_2H_5: 7,19 Proz., 7,93 Proz., 8,31 Proz., entsprechend der Formel $C_{34}H_{31}(C_2H_5)_2O_4N_4ClFe$. — *Der Monoamyläther des Acethämins:* Darst. 5 g Acethämin, 5 g Chinin und 50 ccm W. wurden in 1 Liter Amylalkohol unter Erwärmen gelöst. $^1/_2$ Liter der Lsg. wurde auf 98° erwärmt, mit 2 ccm HCl (spez. Gew. 1,124) versetzt und langsam erkalten gelassen. Reichliche Kristallisation von sechsseitigen Tafeln. In Chlf. ll., weniger in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol. Sehr wl. in wäss. NH_3. Bei 350° noch nicht geschmolzen. Zus.: 64,71 bis 64,74 Proz. C, 6,09 bis 6,26 Proz. H, 7,63 bis 7,95 Proz. N, 7,96 Proz. Fe, 4,79 bis 4,81 Proz. Cl, C_5H_{11} 8,35 Proz., 8,97 Proz., entsprechend der Formel $C_{34}H_{32}(C_5H_{11})N_4FeO_4Cl$. Kristalle des Dimethylhämins, des Diäthyl- und des Monoamylacethämins gehören dem rhombischen System an. Die Spektra der drei Äther und des Hämins aus Aceton waren mit dem Spektrum des Acethämins identisch. Die Lsgg. in Chlf. zeigen drei Absorptionsstreifen, $\lambda = 647$ bis 630, $\lambda = 561$ bis 538 und $\lambda = 518$ bis 500. Die Gesamtheit der jetzt erhaltenen Resultate spricht dafür, daß dem durch Abspaltung aus dem Hämoglobin entstandenen *Hämin* die Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ zukommt. Unter gewissen, nicht näher genannten Bedingungen entsteht ein *Hämin*, dessen Zus. besser der Formel $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$ entspricht, so auch das Hämin, das mittels Aceton dargestellt wird. — Höchstwahrscheinlich ist in dem Acethämin sowohl das Chlor wie das Acetyl an das Eisen gebunden. — II. *Zur Kenntnis des Hämatoporphyrins.* Darst.: Je 5 g Hämin werden in 75 ccm bei 10° C mit HBr gesättigten Eisessigs eingetragen. Nach 3 bis 4 Tagen wird die rote Lsg. in destilliertes W. gegossen, HBr mit NaOH neutralisiert, wobei der Farbstoff ausfällt. Aus 10 g Hämin 9,1 g Hämatoporphyrin. — Verbb. sowohl mit Säuren, wie mit Basen, und können 2 H im Mol. durch Alkyl ersetzt werden. Das *Dimethylhämatoporphyrin*, amorphes, ziegelrotes Pulver, unl. in W. und verd. Alkalien, ll. in A. und Methylalkohol, Ä., Essigäther, Bzl. und verdünnten Mineralsäuren. Sintert gegen 60°, schm. gegen 85°. Zus. 63,18 bis 68,96 Proz. C, 6,90 bis 7,07 Proz. N, 8,76 bis 8,80 Proz. N, CH_3 8,47 Proz., entsprechend der Formel $C_{16}H_{16}(OCH_3)_2N_2O$. Weiterhin wurde der Diäthyläther dargestellt. Spektra beider Alkyle wie das Spektrum des Hämatoporphyrins in alkoh. bzw. saurer Lsg. *P. R.*

D. Vitali. Über die Art, Rostflecke von Blutflecken zu unterscheiden und über den Nachweis dieser in jenen [1]). — Der durch Rost in W. unl. gewordene *Blutfarbstoff* löst sich in Ammoniak und kann in dieser Lsg. nach van Deen mittels Guajakharz und H_2O_2 nachgewiesen werden. In der Ammoniaklsg. kann man außerdem organisch gebundenes Eisen und Albumin nachweisen. *P. R.*

Kobert. Über einige Derivate des Blutfarbstoffs [2]). — I. *Über vegetabilische Blutagglutinine.* Die vier bekannten Blutagglutinine — Stoffe, die die roten Blutkörperchen zur Verklebung und Ausfällung bringen —, *Ricin*, *Abrin*, *Crotin* und *Agglutinin*, sind nicht identisch. Abrin wirkt auf die roten Blutkörperchen aller untersuchten Vögel, Säugetiere, Amphibien und Fische agglutinierend, Ricin, auf Frosch-, Säugetier-, Menschen- und Vogelblut, nicht auf Fischblut. Crotin ist unwirksam auf das Blut des Menschen, des Hundes, der Katze, des Meerschweinchens, der Ratte, des Igels, des Hundes, der Gans und der Taube; hämolytisch wirkt es auf Kaninchen- und Krähenblut, agglutinierend und hämolytisch auf Katzenblut. Einige Sera — wie Schafsblutserum, Hundeblutserum — enthalten Antiagglutinine; das erste ein Antiricin, das letzte ein Anticrotin. Abrin und Ricin wirken auch auf weiße Blutkörperchen. Sie heben die Protoplasmabewegung auf, bewirken Milchgerinnung. — Abrin, Ricin, Crotin werden durch Trypsin- und Papayotinverdauung nicht unwirksam, wohl aber durch Verdauung mit Pepsin HCl. — II. *Über Hämochromogenkristalle.* Die nadelförmigen, seltener schollen- oder palmwedelartigen Kristalle erhält man beim Vermischen eines Tropfen Blutes mit einem Tropfen Pyridin, nach dem Verfahren von Donogány. *P. R.*

G. Hüfner. Über die gleichzeitige quantitative Bestimmung zweier Farbstoffe im Blute mit Hilfe des Spektrophotometers [3]). — Das Verhältnis von ε'_0 (des Extinktionskoëffizienten der Region zwischen 531,5 und 542,5 $\mu\mu$ im Spektrum von schwach alkalischen Oxyhämoglobinlsgg.) zu ε_0 (dem Extinktionskoëffizienten der Region zwischen 554 und 565 $\mu\mu$) ist selbst für das *Oxyhämoglobin* verschiedener Tierarten ganz konstant $= 1{,}578$; gleicherweise ist für das reduzierte *Hämoglobin* $\frac{\varepsilon'_r}{\varepsilon_r}$ konstant $= 0{,}762$, wo ε_r der Extinktionskoëffizient der Region 554 bis 565 $\mu\mu$, ε'_r der für 531,5 bis 542,5 $\mu\mu$. — Sind Oxy- und reduziertes Hämoglobin gleichzeitig in der Lsg. vorhanden, so bewegen sich die Verhältnisse der Extinktionskoëffizienten zwischen 1,578 und 0,762. Nach der Formel

$$x = \frac{157{,}8 - 100\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0{,}529\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + 0{,}414}$$

wobei x die prozentische Menge des Hämoglobins, $100 - x$ die des Oxyhämoglobins bedeutet — läßt sich für ein Gemenge beider deren relative Menge berechnen. In einer Tabelle wird die Zahl x für die

[1]) Boll. chim. farm. 39, 693—699; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1189. — [2]) Sitzungsber. der naturf. Gesellschaft zu Rostock [Anhang zum Arch. d. Ver. der Freunde der Naturg. in Mecklenburg] 1900, Nr. 3; Ref. Chem. Centr. 71, II, 201. — [3]) Arch. für Anat. und Physiol., Physiol. Abt. 1900, S. 39—48; Ref. Chem. Centr. 71, I, 512.

verschiedenen Werte von ε'/ε zwischen 1,578 und 0,762 berechnet, angegeben. Die absoluten Mengen beider Farbstoffe erfährt man, wenn man die Blutlsg. mit Luft schüttelt und nun die Menge des Oxyhämoglobins bestimmt. — Für ein Gemenge von Methämoglobin und Oxyhämoglobin gilt die Gleichung

$$x = \frac{157,8 - 100\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0,393}$$

(x = Prozentgehalt des Methämoglobins). Für ein Gemenge von CO-Hämoglobin und Oxyhämoglobin gilt

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{157,8 + 0,061_x}{100 + 0,497_x}.$$

P. R.

Em. Formánek. Über die Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den Blütfarbstoff[1]). — *Oxyhämoglobinlsg.* auf etwa 50° C erwärmt, wird von Chlf. vollständig gefällt; zur quantitativen Bestimmung des Blutfarbstoffs kann dies Verhalten jedoch nicht benutzt werden, da auch andere Eiweißstoffe mitgefällt werden. Methämoglobin wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlf. gefällt. — Chloralhydrat fällt ebenfalls Oxyhämoglobin; der Niederschlag kann nach Entfernen des Chloralhydrats im Wasser unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Soda gelöst und in der Lsg. das Oxyhämoglobin spektroskopisch nachgewiesen werden. *P. R.*

A. Loewy. Über die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute. Vorläufige Mitteilung[2]). — Selbst bei einer sehr niedrigen Spannung des Sauerstoffs (bis 35 mm und unter Berücksichtigung der Wasserdampftension bis 30 mm O) kann der Stoffwechsel im menschlichen Organismus qualitativ wie quantitativ normal verlaufen. Wenn die alveolare Sauerstoffspannung unter diesen Wert sinkt, so treten Störungen im Stoffwechsel auf, die für die Gewebsdyspnoë charakteristisch sind; infolge der Dissoziation des *Oxyhämoglobins* kann nämlich die nötige Sauerstoffmenge nicht mehr an das Hämoglobin gebunden werden. Entgegen den Angaben Hüfners[3]) findet Vf., daß die Dissoziation des Oxyhämoglobins mit sinkendem O-Druck ziemlich bedeutend ist. Bei einer O-Spannung von 36 bis 37 mm Hg beträgt die O-Sättigung nicht über 80 Proz.; bei 22 bis 23 mm O-Druck ist letztere 58,25 Proz. Hüfner arbeitete mit kristallisiertem Hämoglobin, Vf. mit frischem Blute; möglicherweise ist im ersten Falle der Sauerstoff an dem durch die Reindarst. veränderten Hämoglobin fester gebunden als im letzten Falle. *P. R.*

Arthur Schwantke. Über Kristalle aus Taubenblut[4]). — Kristalle von Oxyhämoglobin aus *Taubenblut*, bis 2 mm lang, erscheinen im durchfallenden Lichte dunkelrot, zeigen nur sehr schwachen Pleochroismus, sind einachsig, gehören zur sphänoidischen (tetraëdrischen) Hemiedrie des tetragonalen Systems. Charakteristisch an den Kristallen sind kleine Pyramiden, die sich auf den Prismenflächen am spitzen

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 416—422. — [2]) Centr. f. Physiol. 13, 449—453; Ref. Chem. Centr. 71, I, 49. — [3]) Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. (1890). — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 486—491.

Ende erheben. Die Kristalle halten sich, im Gläschen bei kalter Temperatur aufbewahrt, mehrere Wochen. *P. R.*

V. Arnold. Über das neutrale Hämatinspektrum [1]). — Vf. bereitet eine neutrale Hämatinlsg., indem er eine Methämoglobinlsg. (aus Oxyhämoglobinlsg. und Ferricyankalium) mit gesättigter NaCl-Lsg. und mit halbem Volum A. vermischt; oder er neutralisiert eine mit viel KOH versetzte alkohol. Lsg. des *Hämatins*. Diese neutrale Lsg. besitzt eine rote Farbe, die beim Erhitzen in eine braune übergeht. Bei entsprechender Verdünnung zeigt die Lsg. zwei Streifen zwischen *D* und *b*, die im Vergleich zu den Oxyhämoglobinstreifen nach dem kurzen Ende des Spektrums verschoben und weniger scharf als jene sind. Band 1: $\lambda = 575$ bis 556, Band 2: $\lambda = 546$ bis 516. Die heiße Lsg. zeigt das Band des alkalischen Hämatins vor *D*; beim Erkalten tritt das Spektrum des neutralen Hämatins wieder auf. — Durch chemische Agenzien, wie Chlf. und Ä., entsteht aus Methämoglobin, nicht aus Oxyhämoglobin, neutrales Hämatin. Letzteres erhält man als ein rotes Pulver, wenn man eine Methämoglobinlsg. mit etwas Chlf. schüttelt und darauf mit einem $^1/_2$ Vol. A. vermischt. *P. R.*

Carl Ipsen. Über den Wert der Hämatinprobe für den forensischen Blutnachweis [2]). — Die spektroskopische Hämatoporphyrinprobe [3]) ist zuverlässig. Wenn es sich um verkohlte Organmassen handelt, ist jedoch in der Deutung der Befunde Vorsicht nötig, da schon die natürliche Blutverteilung in den Geweben von Leichen infolge der Blutansammlung in den kleinsten Gefäßen und Capillaren und konsecutiver Inbibition der Gewebe mit dem *Blut* ohne vorausgegangene Hämorrhagien ein positives Resultat der Rk. gibt. Mikroskopische Untersuchung ist zur Beantwortung der Frage nach der Herkunft der Blutung unter bestimmten Umständen unerläßlich. *P. R.*

William Küster. Spaltungsprodukte des Hämatins. (II. Mitteilung.) Über die Hämatine verschiedener Darstellungs- und Blutarten [4]). — Frühere Arbeiten des Vfs. ergaben [5]), daß bei der in essigsaurer Lsg. durch Chromate erfolgenden Oxydation des *Hämatins* als charakteristische Spaltungsprodd. die „zweibasische Hämatinsäure, $C_8H_9NO_4$“, und das „Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure, $C_8H_8O_5$“, auftreten. Unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Oxydationsversuche mit Rindshämin und mit Pferdehämin, deren Ergebnisse in Tabellen niedergelegt sind, zeigen, daß die Annahme, $C_8H_8O_5$ könne als primäres Spaltungsprod. auftreten, nicht aufrecht erhalten werden kann, sondern daß die stickstoffhaltige zweibasische *Hämatinsäure* als primäres Spaltungsprod. auftritt. Die Ausbeute an dieser letzteren Säure ist am günstigsten (50 Proz. vom Ausgangsmaterial), wenn man etwa 20 At. O auf das Mol. Hämatin verwendet; die gleiche Quantität wurde nun aus Pferdehämatin schon bei Verwendung von 12 At. O gewonnen. Bei der Oxydation mit 12 At. O entsteht ferner — bei Rindshämatin in

[1]) Centr. f. med. Wiss. 37, 833—836; Ref. Chem. Centr. 71, I, 209. — [2]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 20, 1—11; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1217. — [3]) Kratter, Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 4, 62. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 185—192. — [5]) Daselbst 28, 1 und 34; vgl. JB. f. 1899, S. 2572 u. 2574.

größerer, bei Pferdehämatin in geringerer Menge — ein in W., Ä. unl., in Alkalien l. Körper, der noch nicht genau untersucht ist. Die Differenzen, die in der Zus. der nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämine gefunden wurden, konnten durch die Arbeit nicht erklärt werden, es konnte nur erwiesen werden, daß die aus verschiedenen Blutarten erhaltenen Hämine als best charakterisiertes Spaltungsprod. die gleiche Säure $C_8H_9NO_4$ liefern. *P. R.*

Max Richter. Über Häminkristalle[1]). — Die Verminderung der Löslichkeit der *Blut*spuren, im besonderen in Essigsäure — die die Erschwerung des Häminnachweises bedingt —, beruht hauptsächlich auf der Umwandlung des Farbstoffs in Hämatin. Weiterhin ist die Bildung von Hämochromogen bei der Behandlung alter Blutspuren mit Essigsäure ein Grund, warum die Häminprobe nicht gelingt. In solchen Fällen ist es vorteilhaft, die Umwandlung des Hämochromogens in Hämatin abzuwarten, bevor man die Probe anstellt. *P. R.*

Aufrecht. Zur Wertbestimmung der Blutpräparate[2]). — Nach Vf. sollen Blutpräparate ohne fremdartigen Geruch und Geschmack sein, dürfen höchstens 4 bis 5 Proz. Feuchtigkeit enthalten, ihr Aschengehalt sei nicht über 4,5 Proz., ihr Hämoglobinstickstoff betrage nicht unter 12,5 bis 13 Proz., da geringerer N-Gehalt auf Zusatz minderwertiger Substanzen (Stärke, Dextrin, Zucker) deutet. Bei normalen Blutpräparaten beträgt der Eisengehalt 0,24 bis 0,25 g, die Gesamtphosphorsäure 0,18 bis 0,19 g, der Kalkgehalt 0,06 g, die Kochsalzmenge 3,2 bis 3,5 g in 100 g lufttrockener Substanz. Hieran schließt sich dann bei der Untersuchung die Prüfung auf Reinheit und auf fremde Zusätze, und hierbei ist besonderer Wert der spektroskopischen Prüfung beizumessen. *Tr.*

A. Jolles. Fersan, ein neues phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel[3]). — Mit *Fersan* bezeichnet Vf. eine in den Erythrocyten des frischen Rinderblutes enthaltene Fe-Verb., die eine Fe-haltige Paranucleoproteïdverb. darstellt. Der Eiweißkörper des Erythrocyten läßt sich in eine P-freie, in Lsg. gehende Substanz, die dem Histon ähnlich ist, und in einen Fe- und P-haltigen Eiweißkörper spalten, der in seinem Atomkomplex keine Alloxurbasen enthält und daher mit Alkalien keine Nucleïnbasen gibt. Das Fersan ist ein Nährpräparat, das etwa 90 Proz. wasserl. Eiweißsubstanzen, hauptsächlich Acidalbumine, enthält, deren Resorption nicht im Magen, sondern im Darme stattfindet. Die Analyse ergab 11,91 Proz. W., 4,59 Proz. Asche, 0,1203 Proz. P_2O_5, 0,3724 Proz. Fe_2O_3, 3,83 Proz. NaCl, 13,315 Proz. Gesamt-N, 0,2118 Proz. Amid-N, 13,1022 Proz. Eiweiß-N, 81,89 Proz. Eiweiß. *Tr.*

Eiweißpräparate.

Aufrecht. Über neue Eiweißpräparate[4]). — *Plasmon* und *Sanatogen* sind im wesentlichen Caseïneiweißpräparate, das *Soson* ist ein aus Fleischfaser gewonnenes Eiweiß, das *Tropon* ein Gemisch von vegetabilischem

[1]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen **20**, 22—39; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 1215. — [2]) Pharm. Zeitg. **45**, 980. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. und Chem. **38**, 346—348; Pharm. Post **33**, 290. — [4]) Chemikerzeit. **24**, 538.

und tierischem Eiweiß. Sie sind alle in W., A. und Ä. unl., geruch- und geschmacklos, von neutraler Rk. (Plasmon ist amphoter) und werden durch Trypsin und Pepsin leicht verdaut. Zus. in Proz. ist wie folgt:

	Tropon	Plasmon	Soson	Sanatogen
Wasser	9,77	10,40	9,05	9,22
Eiweiß	88,76	68,34	85,72	82,72
Ätherl. Substanz	0,34	0,52	0,28	0,80
N-freie Substanz	—	13,02	3,97	—
Mineralstoffe	1,13	7,16	0,98	7,26

P. R.

H. Poda und W. Prausnitz. Über Plasmon, ein neues Eiweißpräparat[1]). — Das durch Zusammenkneten von frisch gefälltem *Caseïn* mit Natriumdicarbonat hergestellte, alkalisch reagierende Caseïnnatriumpräparat wird selbst in Mengen von 120 g pro Tag gut vertragen. Die Ausnutzung des Präparats ist gut, N-Gehalt des Kotes ist geringer als nach Fleisch- oder Milchnahrung. *P. R.*

C. Virchow. Über den Keimgehalt der Eiweiß-, im besonderen der Milcheiweißpräparate[2]). — Vf. hatte *Plasmon* als Diätetikum, sowie als Volksnahrungsmittel empfohlen. Da nun von seiten Aufrechts das genannte Nährpräparat außerordentlich ungünstig beurteilt wird, und zwar wegen des hohen Bakteriengehalts, so sieht sich Vf. genötigt, auf die Auslassungen Aufrechts zu antworten, und hebt besonders in dieser Erwiderung das Nichtvorhandensein von Tuberkelbazillen im Plasmon hervor. *Tr.*

Wilhelm Holtschmidt in Bonn a. Rh. Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweißes aus Blut. [D. R.-P. Nr. 114412][3]). — Das mit W. verd. *Blut* wird bei gewöhnlicher Temperatur mit $KMnO_4$-Lsg. vermischt, hierauf allmählich mit verd. H_2SO_4 im Überschuß versetzt. Das nach der Koagulation entstandene Rk.-Prod. wird ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mit $NaHSO_3$ oder SO_2 oder anderen Reduktionsmitteln behandelt. Das *milchweiße Eiweiß* sammelt sich am Boden der farblosen Fl., wird gewaschen, abgepreßt und in geeigneter Weise getrocknet. *Oett.*

George Kothe in Dresden-Striesen. Verfahren zur Herstellung eines trockenen, leicht pulverisierbaren, aus Fleischsaft, Eiweiß und Zucker bestehenden Nährpräparates. [D. R.-P. Nr. 114907][4]). *Oett.*

H. Bremer in München. Verfahren zur Darstellung löslicher Eiweißpräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweißreichen Pflanzenstoffen. [D. R.-P. Nr. 108053][5]). — Die betreffenden Materialien werden mit NH_3 in Lsg. oder in Gasform oder mit Lsgg. leicht dissoziierender NH_3-Verbb. unter Druck bei höherer Temperatur behandelt. Die dekantierten und filtrierten *Eiweißlsgg.* werden bei einer unter der Koagulierungstemperatur liegenden Temperatur im Vakuum zur Trockne gebracht. *Oett.*

E. Fromm in Freiburg i. B. und T. V. Bredt in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines hochprozentigen Eiweißstoffs aus Raps bzw.

---

[1]) Zeitschr. f. Biolog. 39, 278—312; Ref. Chem. Centr. 71, I, 677. — [2]) Pharm. Zeitg. 45, 596. — [3]) Patentbl. 21, 1493. — [4]) Daselbst, S. 1584. — [5]) Daselbt, S. 289.

Rapskuchen. [D. R.-P. Nr. 110792][1]). — Raps- bzw. Rapskuchen werden mit W. ausgelaugt und aus letzterem nach dem Abziehen vom Rückstande durch Erhitzen die *Eiweißstoffe* gefällt. *Oett.*

Otto Gerhard Christoph Ludwig Joseph Overbeck in Grimsby, Lincoln, England. Verfahren zur Herstellung eines Nährextrakts aus Hefe. [D. R.-P. Nr. 107737][2]). — Der durch Kochen verflüssigten und auf mindestens 60° abgekühlten *Hefe* werden Malzkeime zugefügt. Nach erfolgter Einw. der Malzpeptase wird die Mischung gekocht, filtriert und eingedampft. *Oett.*

Hans Wegener in Mainleus. Verfahren zur Verwertung von Hefe für Nahrungs- und Genußzwecke. [D. R.-P. Nr. 108707][3]). — Gewaschene, entwässerte und getrocknete *Hefe* wird als ein jeden Geruch und Geschmack leicht bindendes Mittel verwendet. *Oett.*

Carl Dormeyer in Stettin. Verfahren zur Gewinnung der Eiweißstoffe aus Hefe. [D.-R.-P. Nr. 111915][4]). — Die *Hefe* wird auf 91° erhitzt, abgepreßt und mit W. ausgelaugt. Der aus koagulierten Eiweißstoffen bestehende, von schädlichen Beimengungen befreite Rückstand wird der Einw. gespannter Wasserdämpfe unterworfen, wodurch die *Eiweißstoffe* in die nicht koagulierbare Form übergeführt werden. *Oett.*

Richard Rückforth in Stettin. Verfahren zur Herstellung eines eiweißarmen Hefenextraktes mit dem charakteristischen Fleischextraktgeschmack. [D. R.-P. Nr. 112099][5]). — Man erhitzt gewaschene und gereinigte *Hefe* auf 58 bis 85°, wodurch der größere Teil der in der Hefezelle vorhandenen *Eiweißkörper* koaguliert wird. Das erhaltene flüssige Gemisch wird zur Gewinnung des Hefeextraktes filtriert und eingedampft. *Oett.*

Hans Buchner in München und Max Gruber in Wien. Verfahren zur Gewinnung von Hefeeiweiß mittels Äthers behufs Verwendung als Nährmittel. [D. R.-P. Nr. 113181][6]). — Durch Einw. von Ätherdämpfen auf gereinigte *Hefe* wird der eiweißreiche Inhalt der Hefezellen ausgeschieden. Nach dem Abfiltrieren von den Zellresten und Verdünnung mit W. wird das *Eiweiß* durch Erhitzen koaguliert und das Coagulum getrocknet. Dasselbe soll als Zusatz zu Speisen usw. Verwendung finden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Jodoleiweißverbindungen. [D. R.-P. Nr. 108904][7]). — Eine *Eiweißlsg.* wird mit in verd. NaOH gelöstem *Jodol* versetzt und sofort mit HCl neutralisiert. Das ausgeschiedene *Jodoleiweiß* bildet nach dem Filtrieren, Waschen, Trocknen und Pulvern ein schwach gelblich gefärbtes, geruch- und geschmackloses, nur in verd. Alkalien l., in den üblichen Lösungsmitteln unl. Pulver, welches als innerliches Arzeneimittel Verwendung finden soll. *Oett.*

Arnold Sack. Über eine neue, aus Quecksilbercaseïnat hergestellte medizinische Seife (Sapodermin[8]). — Das *Caseïnat* mit 6,9 Proz. Hg, dessen Schaum von außerordentlich großer Klebrigkeit ist, vermag in

---

[1]) Patentbl. 21, 812. — [2]) Daselbst, S. 252. — [3]) Daselbst, S. 466. — [4]) Daselbst, S. 947. — [5]) Daselbst, S. 975. — [6]) Daselbst, S. 1127. — [7]) Daselbst, S. 453. — [8]) Deutsche med. Wochenschr. 26, Therap. Beilage Nr. 2, 11—12; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1208.

$1^0/_{00}$iger Lsg. das Wachstum von Bakterien, namentlich Spektrokokken, zu hemmen. *P. R.*

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Beschwerung von Seide oder anderen Fasern mit Eiweißkörpern und Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 106958][1]). — Die Fasern (besonders weiße Seide) werden mit Lsgg. von *Eiweißkörpern* (Gelatine, Leim, Albumin oder Caseïn) und Formaldehyd, eventuell in Verb. mit Beizen aus Uran, Wismut, Blei, Wolfram, Baryum, Antimon, Zinn, Eisen und Gerbstoffen oder Seifen behandelt. Schon ohne Beizen wird hierdurch bei mehrmaliger Behandlung eine ganz unschädliche Beschwerung von 30 bis 50 Proz. erreicht. Die Seide erhält durch die Formaldehydbehandlung einen sehr hohen Glanz, krachenden Griff und wird im Faden bedeutend kräftiger, wodurch sie haltbarer wird und sich leichter spulen läßt. *Oett.*

Glycoproteïde. Albuminoide. Gallenstoffe.

P. A. Levene. Vorläufige Mitteilung über die Zusammensetzung des Mucins[2]). — Die *Mucine* werden als Verbb. von Eiweißsubstanzen mit Kohlehydraten aufgefaßt. Diese Annahme basierte auf der Tatsache, daß alle Mucine bei längerer Behandlung mit verd. Mineralsäuren die Fehlingsche Lsg. red. Stoffe lieferten. Die sauren Eigenschaften des Mucins fanden aber bis jetzt keine genügende Berücksichtigung. Vf. ist es gelungen, durch Behandlung des Mucins mit 2 Proz. NaOH-Lsg. während 24 Stdn. aus demselben eine N-haltige Verb. mit sauren Eigenschaften zu isolieren, die frei ist von Proteïden, nach dem Kochen mit verd. HCl Fehlingsche Lsg. red. und beim Kochen mit $HCl + BaCl_2$ einen weißen Niederschlag gibt. 2 g der Substanz mit 100 ccm $3^0/_0$iger HNO_3 erhitzt, mit A. und Ä. versetzt, gaben unter Zusatz von wenigen Tropfen einer NaCl-Lsg. eine Fällung, welche die Ba-Rk. auf Chondrosin gab. Cu-, Na- und Ba-Salze konnten erhalten werden. Die erwähnten Eigenschaften und die Analyse des Kupfersalzes zeigen, daß die Substanz der *Chondroitinschwefelsäure* ähnlich ist. Die Untersuchung, ob diese Ätherschwefelsäure zum wesentlichen Bestandteil des Mucinmol. gehört, ist noch nicht abgeschlossen. Außer aus dem Sehnenmucin konnte Vf. auch aus dem Mucin der Submaxillardrüsen und aus einem schleimigen Krebs eine ähnliche Substanz isolieren. Die Untersuchung des Ovomucoids, des Mucins der Schilddrüse und eines Schleimtumors sind im Gange. — Eine kürzlich in der Zeitschr. f. physiol. Chem. veröffentlichte Arbeit über das Ovomucoid bestätigt die Ansicht des Vfs., daß die Mucine Verbb. von Proteïden mit einer Ätherschwefelsäure sind. *P. R.*

J. B. Leathes. Beiträge zur Chemie der Ovarialmucoide[3]). — Aus dem Paramucin von K. Mitjukoff[4]) erhielt Vf. nach der Kupferkalimethode eine reduzierende Substanz, das *Paramucosin*. Zus.: $C_{12}H_{23}NO_{10}$,

---

[1]) Patentbl. 21, 100. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 80—85. — [3]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 245—258; Ref. Chem. Centr. 71, I, 45. — [4]) Arch. f. Gynäkologie 49, 278.

wahrscheinliche Konstitution: $CHO.CH[N{=}CH{-}(CH.OH)_4CH_2OH].(CHOH)_3.CH_2OH$. Spaltung des Paramucosins mit HCl gibt ein einfaches Osamin (nicht Glycosamin). Beim Kochen des eiweißfrei gemachten Paramucosins mit KOH entsteht eine Biuret gebende Substanz, die durch kurzes Kochen der Cu-Verb. vom Paramucosin getrennt wird. Diese Substanz ist eine dem Protamin ähnliche Base; sie ist durch Phosphorwolframsäure fällbar, gibt keine Millonsche Rk., keinen Niederschlag mit Ferrocyanwasserstoffsäure oder mit HNO_3. *P. R.*

Tsvett. Über umkehrbare Verflüssigung. Neue physikalisch-chemische Eigenschaft der Albuminoide[1]). — Nur ein kleiner Teil der *Albuminoide* ist in W. l., der größte Teil quillt darin auf. Ggw. von Alkalien, Säuren, von gewissen Salzen und, wie Vf. fand, von Resorcin, Brenzkatechin, Chloralhydrat, Phenol verändern unter bestimmten Bedingungen das Aufquellen der Albuminoide und bewirken die Lsg. in W. Diese Verflüssigung und Lsg. rufen keine chemische Veränderung der Substanz hervor, sondern sie sind physikalische, reversible Vorgänge. Das Albuminoid kann durch Dialyse in unverändertem Zustande wiedergewonnen werden. Vf. hat genauer die Lösungsverhältnisse der *Gelatine* in einer Resorcinlsg. untersucht. — Andere Albuminoide, wie *Caseïn*, *Hämoglobin*, *Pepton*, *Plastin*, *Legumin*, können durch Resorcinlsg. ebenfalls verflüssigt werden; Myrosin und einige nicht eiweißartige Körper, wie Agar-Agar, Lecithin, Cellulose, Stärke, gaben ein negatives Resultat. *P. R.*

Ugolino Mosso. Die Geschwindigkeit der Absorption und der Assimilation der Albuminoide und der Fette[2]). — IV. *Versuche an Hunden mit Eiereiweiß* zeigen, daß dieses selbst in größeren Mengen nur langsam unter geringer Wärmeentw. ausgenutzt wird. V. *Versuche mit Fleisch*. Die Temperaturerhöhung nach reichlicher Eiweißnahrung tritt erst langsam in Erscheinung und ist, im Vergleich zur Kohlehydratnahrung, gering. Eiweißnahrung eignet sich zu einer raschen Energieproduktion nicht. VI. *Schnelligkeit der Absorption und der Assimilation der Fette*. Fette werden noch langsamer ausgenutzt als die Eiweißkörper. Nur nach vorausgehendem Fasten konnte man bedeutendere Temperaturzunahmen bei Fettzufuhr konstatieren. In der Wärmeproduktion sind zwischen der Kohlehydrat- und der Eiweißnahrung gewisse Unterschiede: das Fett verbrennt im Organismus langsam, und die Temperatur der folgenden Tage bleibt erhöht; die Eiweißkörper verbrennen schneller, ohne die Temperatur der folgenden Tage nennenswert zu erhöhen. Die Körpertemperatur der fastenden Hunde war bei Fettnahrung höher, sie verloren aber bedeutend an Gew., während die Hunde mit Eiweißnahrung niedrigere Temperaturen, aber geringe Gewichtsabnahme zeigten. *P. R.*

Adolf Heinemann. Beitrag zur Prüfung des Leimes[3]). — Das Verfahren läuft darauf hinaus, zu bestimmen, in welcher Verdünnung der zu prüfende *Leim* gerade noch klebt. Vf. geht von 1%iger Lsg. seines Leimtyps aus und vergleicht den zu prüfenden Leim damit. Stücke aus mittelstarkem, gut geglättetem Kartonpapier werden in Streifen von

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 309—319. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 122—129; vgl. daselbst, S. 77. — [3]) Chemikerzeit. **24**, 871.

10 × $8^3/_4$ cm geschnitten und $6^1/_4$ cm, $^2/_3$ der Länge, mit Leimlsg. bepinselt. Darauf wird ein trockener, gleich großer Streifen gelegt und 1 bis 2 Min. unter Druck (5 Pfd.) getrocknet. Dann werden die Streifen eingeklemmt und geprüft, ob sie ein Gew. zu tragen imstande sind. Durch Verdünnen oder Verstärken der Lsg. des zu untersuchenden Leimes findet man sehr schnell direkt vergleichbare Lsgg. von gleicher Klebkraft und gleichem technischen Werte. *P. R.*

A. Ruffin. Zur Untersuchung von Leim und Bestimmung der Leimsubstanz [1]). — Nach der Methode von Jean [2]) wird die *Leimsubstanz* durch einen Überschuß von Tannin gefällt und die verbleibende Menge Tannin mit J zurücktitriert. Diese ist nach Vf. die beste Methode zur Bestimmung der Leimsubstanz, während die Wägung des niedergeschlagenen Leimtannats (Groeger) und Titration der Leimlsg. mit gestellter Tanninlsg. (Beugnat) nur annähernde Werte liefert. *P. R.*

Burchard Moritz in Boristenow, Gouv. Mohilew, Rußland. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Keratin enthaltenden Substanzen. [D. R.-P. Nr. 109737] [3]). — Keratinhaltige Stoffe werden in alkalischen oder S-alkalischen Laugen unter Zusatz von Füllkörpern, wie Caseïn, Farbstoffen u. dgl., gelöst. Die aus dieser Lsg. durch Zusatz von Mineralsäure und Gerbsäure erhaltene Fällung wird in Formen gepreßt und getrocknet. *Oett.*

Ottomar Henzold. Eine neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase [4]). — Um in Fruchtgelees, in denen man *Gelatine* vermutet, auf letztere zu prüfen, verd. Vf. mit W., kocht, filtriert nötigenfalls die heiße Lsg. und gibt zu einer Probe des Filtrats $K_2Cr_2O_7$ (1:10). Nach dem Aufkochen kühlt man die Fl. mit W. ab, gibt 2 bis 3 Tropfen konz. H_2SO_4 zu und erhält so einen weißen, feinflockigen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zusammenballt und zu Boden setzt. Ein H_2SO_4-Überschuß ist zu vermeiden, im übrigen ist die Konz. der Fl. gleichgültig für die Rk. Sämtliche von Pflanzen stammende Gallertstoffe verhalten sich indifferent gegen das Reagens. *Tr.*

G. Wetzel. Die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna [5]). — Objekt der Untersuchung waren die Schalen der Miesmuschel, Mytilus edulis (Varietät: galloprovincialis), und die der riesigen roten Steckmuschel, Pinna nobilis. Zum Studium der Zers.-Prodd. des *Conchiolins* (der organischen Gerüstsubstanz der Lamellibranchiaten) werden die Schalen von Mytilus entkalkt, mit A. und Ä. behandelt und die spröde Substanz gepulvert (Ausbeute etwa 1 Proz. der verwendeten Schalenmasse. Zus.: 52,3 Proz. C, 7,6 Proz. H, 16,4 Proz. N, 0,65 Proz. S). Die Zers. mit H_2SO_4 liefert Tyrosin, Leucin, Glycocoll, durch Phosphorwolframsäure fällbare Spaltprodd. Die Menge des in Form von NH_3 abspaltbaren N beträgt 3,47 Proz. des Gesamt-N. Der organische Rest der Perlmuttersubstanz der Muschelschalen unterscheidet sich von den übrigen organischen Schalenresten durch einen geringeren Kohlenstoffgehalt. *P. R.*

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **4**, 401—404; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 233. — [2]) Rev. intern. falsif. **10**, 25; vgl. JB. f. 1897, S. 2777. — [3]) Patentbl. **21**, 593. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. **6**, 292—293. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **29**, 386—410.

An. Medwedew. Darstellung von Glycocholsäure aus Rindergalle[1]). — Vf. gibt zur Darst. der *Glycocholsäure* aus Rindergalle folgende Modifikation der Hüfnerschen Methode an: Die Galle wird auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ ihres Vol. eingedampft und je 100 ccm derselben mit 5 ccm konz. HCl mit einigen ccm Ä. durchgeschüttelt; darauf wird die ganze Fl. mit dem gleichen Vol. gesättigter Ammonsulfatlsg. versetzt. Der grüne unter dem Ä. schwimmende Niederschlag wird dann gesammelt, getrocknet, mit ätherhaltigem W. gewaschen. Es hinterbleibt fast reine Glycocholsäure. *P. R.*

Rudolf Schorlemmer. Über den Nachweis von Gallenfarbstoff in den Faeces, insonderheit mit der Ad. Schmidtschen Probe, und über die klinische Bedeutung des Vorkommens von Bilirubin in denselben[2]). — Die von Schmidt[3]) vorgeschlagene, im Vergleich mit der Gmelinschen bei Faecesuntersuchungen zuverlässigere Probe wird in folgender Weise ausgeführt: 2 bis 3 ccm große Brocken von frischen Faeces werden mit konz. wäss. Sublimatlsg. in einer Schale verrieben und nach 24 Stdn. das Gemisch makro- und mikroskopisch auf die Anwesenheit von grünen Teilchen untersucht. Chlorophyllhaltige Pflanzenbestandteile, die eine Täuschung verursachen könnten, sind leicht erkenntlich. Die hydrobilirubinhaltigen Bestandteile färben sich gleichzeitig durch Bildung des entsprechenden Sublimatdoppelsalzes rot. Normale Faeces enthalten nach Untersuchungen des Vfs. kein *Bilirubin.* *P. R.*

Enzyme. Allgemeines.

R. Chodat. Studien über Fermente[4]). — Zunächst gibt Vf. eine Übersicht über die Entw. der Anwendung der *Reinzuchthefen* für die Bierbrauerei und für die Weinbereitung. Des weiteren behandelt Vf. einige spezielle Gesichtspunkte. Man wird bei der Wahl der Hefe eine Art wählen, die zur schnellen, kräftigen Gärung geeignet ist und die über die minder zahlreichen und weniger aktiven Arten den Sieg davonträgt. So verlangsamt z. B. Saccharomyces apiculatus die Gärung; er wird aber später von den mehr A. erzeugenden Saccharomyces-Arten verdrängt. Saccharomyces apiculatus verleiht dem Wein — wie Vf. in einem Rotwein von Crest gefunden hatte — einen eigenartigen Geschmack. Man soll stets frische, verjüngte, nicht über 15 Tage alte Hefen verwenden. *P. R.*

Hans Friedenthal. Beiträge zur Kenntnis der Fermente[5]). — Speichelfreier Magensaft (aus dem Pawlowschen Institut) enthielt 0,577 Proz. HCl und zeigte $\Delta = -0{,}61^0$, einer 0,577 $^0/_0$igen HCl entsprechend. Es ist daher anzunehmen, daß HCl nicht in einer chemischen Verb. mit Pepsin im Magensaft enthalten ist. Sowohl aus diesem Magen-

---

[1]) Centr. f. Physiologie 14, 289—291; Ref. Chem. Centr. 71, II, 918. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 47, 458—460; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1309. — [3]) Verhandl. des Kongr. f. inn. Med. 13, 320. — [4]) Arch. ph. nat. [4] 9, 365—371. — [5]) Arch. Anat. und Phys. (His-Engelmann), Physiol. Abt. 1900, S. 181—194; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1136.

saft, als auch aus kochsalzgesättigten Diastaselsgg. und aus Papayotin- und Pankreatinpräparaten konnten wirksame Nucleoproteïde erhalten werden, weshalb Vf. es für wahrscheinlich hält, daß die *Enzyme* Nucleoproteïde sind. *P. R.*

Marco Soave. Beitrag zum Studium der physiologischen Funktion der chemischen Fermente oder Enzyme im Leben der Pflanzen[1]). — Versuche über den Einfluß des Chlf. und Ä. auf keimende Samen von Cucurbita pepo, Gerste, Mais, Erbse usw. — Anästhetica hemmen die Entw. des im Keimen befindlichen Samens, beeinflussen hingegen nicht den Gaswechsel und den chemischen Umwandlungsprozeß der Reservestoffe. Hört die Wirkung des Anästheticums auf, so entfaltet sich der Samen in normaler Weise. *P. R.*

Th. Bokorny. Empfindlichkeit der Enzyme; Bemerkungen über die Beziehungen derselben zum Protoplasma[2]). — Vf. gibt eine Übersicht über das Verhalten der — in vielen Punkten an das Protoplasma erinnernden — Enzyme gegen schädliche Einflüsse. In Betracht kamen die Wirkungen von Temperatur, Licht, verschiedene Gifte (Alkali und Schwermetallsalze, Säuren, Alkalien, Antiseptica, A.) auf Malzdiastase, Hefeinvertase, Pepsin, Trypsin, Papaïn, Labferment, Emulsin, Myrosin, Zymase. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. *P. R.*

Hans Friedenthal. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen[3]). — Als *Fermenteinheit* wird diejenige Menge bezeichnet, die in einer Minute in 1%iger Lsg. des zu verdauenden Körpers den Gefrierpunkt um 0,1° herabsetzt. Vf. benutzt bei seiner Bestimmung einen von ihm modifizierten Beckmannschen Apparat. *P. R.*

Alb. Klöcker. Ist die Enzymbildung bei den Alkoholgärungspilzen ein verwertbares Artmerkmal?[4]). — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat, daß die Angabe Dubourgs, daß Hefepilze zur Bildung eines *Enzyms*, das sie vorher nicht besaßen, gebracht werden können, falsch ist. Infolgedessen ist die von Duclaux auf diese Annahme Dubourgs gebaute Schlußfolgerung, daß das Verhalten der Alkoholgärungspilze zu den Zuckerarten nicht als Artmerkmal gebraucht werden kann, nicht stichhaltig. Im Gegenteil ist die Enzymbildung der Alkoholgärungspilze einer der am meisten konstanten Artcharaktere, welche wir besitzen. *Tr.*

H. J. Hamburger. Lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen. Bemerkungen über die Fettresorption und über die angebliche lipolytische Funktion des Blutes[5]). — Schütteln von Lipanin mit Ascitesfl. gibt eine staubförmige Emulsion; wird durch dieses Gemenge bei Ggw. von roten Blutkörperchen Luft geleitet, so wird Fett aufgelöst. *P. R.*

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **32**, 553—592; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 557. — [2]) Chemikerzeit. **24**, 1113—1114 u. 1136—1138. — [3]) Centr. f. Physiol. **13**, 481—485; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 242. — [4]) Centralbl. Bakterien- u. Parasitenk. II, **6**, 241—245. — [5]) Arch. f. Anat. und Phys. (His-Engelmann) 1900, S. 544—553; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 486.

Enzyme, welche Kohlehydrate spalten.

P. Lindner. Die biologische Bedeutung der Zymase für die Hefe[1]). — Die von der Hefezelle erzeugte *Zymase* ist nicht so empfindlich gegen Eintrocknung wie die Zelle selbst. Daß trockene Hefe, in frische Würze gebracht, innerhalb kurzer Zeit deutliche Gärungserscheinungen hervorrufen kann, ist auf das Enzym zurückzuführen. Durch die Wirkung der Zymase wird ein Vorteil für die wenigen noch lebend gebliebenen Zellen geschaffen. Die wirksame Zymase in der getrockneten Hefe sorgt dafür, daß zu einem Zeitpunkt, da die Sprossungen schon zahlreich sind und der Hefenachwuchs selbst bereits die ersten Gärwirkungen ausübt, die Bakterien ihre Tätigkeit nicht entfalten können. Nur Brauereien mit sehr reinen Hefesätzen sollen sich mit der Darst. von Trockenhefe befassen. Bei der Anwendung getrockneter Hefe ist es zu empfehlen, nicht zu dünne und nicht zu viel Würze zu verwenden. Es ist wahrscheinlich, daß außer der Zymase noch die anderen in der Hefezelle vorhanden gewesenen, beim Trocknen derselben nicht zerstörten Enzyme eine antibakterielle Wirksamkeit entfalten. *P. R.*

R. Albert und Ed. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel[2]). — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der folgenden Mitteilung. *Tr.*

R. Albert und Ed. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel[3]). — Über die Natur des gärwirksamen Agens im Hefepreßsaft mußte das Verhalten desselben gegen gewisse Fällungsmittel, die lebendes Protoplasma empfindlich schädigen, Aufschluß geben. Schon früher wurde gezeigt, daß es möglich ist, durch 12 Vol. A. ein wirksames Prod. aus Hefepreßsaft auszufällen. Neuere Versuche zeigen, daß man durch A.-Ä.-Mischung die gesamte *Zymase* ohne Verlust an Gärkraft in trockenen Zustand überführen kann. (Die Wirkung des Niederschlags muß ohne zu filtrieren geprüft werden, da er in W. nur langsam wieder in Lsg. geht.) 50 ccm Preßsaft läßt man unter starkem Umrühren in 600 ccm A. oder besser in 400 ccm A. und 200 ccm Ä. einfließen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit A. und Ä. gewaschen, im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 getrocknet. Man erhält eine fast weiße, krümelig-poröse, in W. nur zum Teil l. Masse (5 bis 7 g). Zur Bestimmung der Gärkraft wurde in den meisten Versuchen die ganze, 50 ccm Saft entsprechende Trockensubstanz mit 20 g Quarzsand und 20 g Saccharose im Mörser zerrieben, 45 ccm W. zugegeben und nach $^1/_2$ Std. durch mehrere Faltenfilter filtriert. Das merkwürdig langsame Einsetzen der Gärkraft führt zu der Annahme einer Art von Anhydridbildung der Zymase durch die Alkoholbehandlung. Die Niederschläge der A.-Ä.-Fällung entwickelten eine stärkere Gärkraft wie die der A.-Fällung. 15 Stdn. langes Stehen des Niederschlags mit dem 12fachen Vol. 96 %igen A. schädigte die Gärkraft bedeutend. Die Menge der Zymase in der Fällung mit 96 %igen A. ist, wie die Versuche der Vff. zeigen, so gering, daß sie gegenüber dem Gew. der übrigen Bestandteile nicht in Betracht kommt. — Vff. erwähnen

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei **17**, 173—174; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 1033. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei **17**, 49—51. — [3]) Ber. **33**, 266—271.

noch zwei Versuche von R. Rapp über Fällung des Hefepreßsaftes durch Aceton. Etwas mehr als die Hälfte des Agens ist dabei gärwirksam geblieben. *P. R.*

R. Albert und E. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel[1]). — Durch Zusatz von Glycerin zu Wittichs bekanntem Lösungsmittel für Enzyme haben Vff. erreicht, daß die Lsg. des A.-Ä.-Niederschlags der Preßsäfte[2]) auch nach dem Filtrieren die frühere Gärkraft besitzt. Der fördernde Einfluß des Glycerinzusatzes beweist, daß es sich um Auflösung des wirksamen Stoffes handelt; würde nur eine Suspendierung von Protoplasmastückchen eintreten, bliebe unverständlich, warum reines W. nicht ebenso günstig wirkt. Die Unempfindlichkeit der wirksamen Substanz gegen A. und gegen Ä. ist mit der Annahme von lebenden Protoplasmastückchen als Gärungsagens im Preßsaft auch unvereinbar; dieselben müßten, wie Versuche zeigen, sogleich abgetötet werden. Wird die Glycerinlsg. der A.-Ä.-Fällung aus frischem Preßsaft abermals in A.-Ä. getropft, so erhält man einen Niederschlag von kaum verminderter Gärkraft (siehe Tabellen im Original). Demnach ist zweimalige Fällung fast unschädlich für die *Zymase*; eine Anreicherung des Niederschlags an jenem Enzym findet dabei aber auch nicht statt, offenbar weil die Beimengungen ebenfalls mitgerissen werden. *P. R.*

Eduard Buchner. Zymase aus getöteter Hefe[3]). — Vf. ist es gelungen, das die Gärung erzeugende Agens aus den getöteten Hefezellen mit Glycerinwasser zu extrahieren. Je 150 g *Hefe* werden in einem Vakuumtrockenapp. $2^1/_2$ bis 4 Stdn. bei 35 bis 100° und 30 mm Druck getrocknet, hierauf durch vielstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom getötet und die sicher sterile Menge mit Sand und Kieselgur unter Zusatz einer 10%igen wäss. Glycerinlsg. zerrieben. Der so erhaltene Saft lieferte in der hydraulischen Presse einen Saft, von dem 20 ccm, versetzt mit 8 g Rohrzucker und etwas Thymol, bei 22° innerhalb 68 Stdn. bei fünf verschiedenen Versuchen 0,52, 0,74, 0,32, 0,31 und 0,51 g CO_2 entwickelten. Diese Versuche entscheiden völlig gegen die Annahme von lebenden Protoplasmastückchen als Träger der Gärkraft im Hefepreßsaft, denn lebendes Protoplasma war in der sterilisierten Hefe überhaupt nicht mehr vorhanden. Über Trocknen der Hefe in der Luft liegen auch einige positive Versuche vor. Vorhergehendes, sehr gründliches Trocknen der Hefe erschwert die nachfolgende Sterilisation außerordentlich. *P. R.*

Allan Macfadyen, G. Harris Morris und Sidney Rowland. Über ausgepreßtes Hefezellplasma (Buchners Zymase). I. Mitteilung[4]). — Vff. benutzten zu ihren Untersuchungen obergärige Bierhefe, die sie durch Waschen mit W. und Centrifugieren der wäss. Suspension reinigten. Das anhängende W. wurde durch eine hydraulische Presse bei 70 bis 100 atm. Druck abgepreßt, wobei die Hefemasse in einer doppelten Schicht von hydraulischem Pressentuch umhüllt war. Die Zerkleinerung der Hefezellen wurde durch eine mechanische Vorrichtung bewirkt, wobei die Zellwandungen zerrissen wurden und der Zellinhalt heraustrat. Während

[1]) Ber. 33, 971—975. — [2]) Daselbst, S. 266; vgl. vorstehendes Ref. — [3]) Ber. 33, 3307—3310. — [4]) Daselbst, S. 2764—2790 u. Lond. R. Soc. Proc. 67, 250—266.

der Durchführung dieses Prozesses wurde das Material durch Zirkulierenlassen einer Salzsole abgekühlt; hierdurch ließ sich eine Erwärmung der zu zerkleinernden Masse über $+15^0$ verhüten. Um den herausgetretenen Zellsaft von den in ihm suspendierten Zellwänden zu trennen, wurde der Prozeß, mit Hilfe dessen das anhängende W. von der ursprünglichen Hefe entfernt worden war, wiederholt. Der hierbei angewendete Druck betrug 200 bis 350 atm. Die Ausbeuten an Preßsaft aus verschiedenen Hefen sind in einer Tabelle niedergelegt. Allgemein wurden die größten Ausbeuten mit solchen Hefeproben erzielt, die aus den Gärungsgefäßen 2 bis 3 Stdn. vor dem Zerreiben geschöpft waren. Die physikalischen Eigenschaften des Preßsaftes entsprechen genau den von Buchner als charakteristisch angegebenen. Das in dem Saft enthaltene proteolytische Enzym war sehr wirksam und bewirkte eine rasche Verdauung der Eiweißstoffe in der Fl. Die Versuchsergebnisse scheinen Vff. nicht zu einer Erklärung des Prozesses auf Grund der Enzymtheorie zu führen, sondern eher zu einer solchen, die sich auf das Phänomen der Lebenstätigkeit des Hefezellprotoplasmas stützt. Sie fassen ihre Resultate in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die obergärige Hefe der englischen Brauereien liefert bei geeigneter Behandlung einen Zellsaft, der die vorübergehende Fähigkeit besitzt, Zucker in A. und CO_2 zu zerlegen. 2. Der Betrag an von einem wirksamen Preßsaft entwickelten Gase ist ebenso groß oder größer als der von Buchner ermittelte. 3. Der Zellsaft, wie er von Vffn. erhalten wurde, erleidet eine sehr beträchtliche Selbstgärung; die letztere übertrifft in einigen Fällen diejenige, welche eine Mischung desselben Preßsaftes mit Rohrzucker aufweist. 4. Eine mäßige Verdünnung (1 : 2) mit W. oder physiologischer Kochsalzlsg. hebt praktisch die gesamte Gärtätigkeit des Preßsaftes auf. 5. Nur bei einem sehr wirksamen Preßsaft ist das Verhältnis von entstandenem A. zum CO_2 annähernd dasselbe wie bei der gewöhnlichen alkoh. Gärung. 6. Läßt man den Zellsaft auf Zucker — Rohrzucker oder Dextrose — einwirken, so ist die verschwindende Zuckermenge erheblich größer als diejenige, welche zur Produktion von CO_2 und A. verbraucht werden könnte. *P. R.*

Eduard Buchner. Bemerkungen zu der Arbeit von A. Macfadyen, G. H. Morris und S. Rowland „Über ausgepreßtes Hefezellplasma" (Buchners Zymase [1]). — Vf. wendet sich gegen die im Titel erwähnte Arbeit [2]). An der Neuheit der darin mitgeteilten Tatsachen, der Zulässigkeit der Schlußfolgerungen und der Brauchbarkeit der Zahlenangaben lassen sich Zweifel erheben. So sind bei dem Studium der genannten Autoren über den Einfluß verschiedener Zuckerarten, wie über den verschiedener Antiseptica in den Versuchsergebnissen Widersprüche vorhanden, die dieselben unbrauchbar machen. Die sogenannte Selbstgärung des Preßsaftes ist entgegen der Angabe der Genannten Vf. nicht entgangen [3]). Auf Veranlassung des Vfs. hat Emil Jüngermann an vier nicht aufeinander folgenden Tagen die sogenannte Selbstgärung des Preßsaftes aus frischer Berliner untergäriger Hefe bestimmt und verglichen mit der Gärwirkung desselben Saftes nach Zusatz von Rohrzucker bis zu 28 Proz. Gehalt. Dabei ergab sich, daß dieser Preßsaft die Er-

---

[1]) Ber. 33, 3311—3315. — [2]) Daselbst, S. 2764; siehe vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 32, 2090; vgl. JB. f. 1899, S. 2582.

scheinung der sogenannten Selbstgärung in etwas höherem Maße zeigt als derjenige aus Münchener Abfallhefe, was durch höheren Glycogengehalt der verarbeiteten Hefe bedingt sein dürfte. Die Zahlen überschreiten jedoch auch hier nicht den 10. Teil der Menge CO_2, die gärkräftigen Saft aus Zucker liefert. *P. R.*

R. Albert. Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymasewirkung [1]). — Es gelingt, Hefe durch Eintragen in A.-Ä. zu töten, ohne ihre Gärwirkung aufzuheben; es ist dadurch ein Verfahren gegeben, welches künftig gestattet, ohne Anwendung der hydraulischen Presse *Zymase* aus Hefe zu gewinnen. Frische, von anhaftendem W. befreite Hefe (250 g) wird durch ein Haarsieb hindurch in ein Gemenge von 3 l absolutem A. und 1 l Ä. eingetragen. Nach 4 bis 5 Min. entfernt man die Hauptmenge des A.-Ä.; die sich zu Boden setzende Hefe wird mit $1/2$ l Ä. gewaschen, auf Filtrierpapier getrocknet. So wurden 90 g eines gelblich-weißen Pulvers gewonnen, in welchem sich nicht eine einzige lebende Hefezelle mehr befindet. Auf solche Weise erhaltenes Hefepulver, in der fünffachen Menge einer wäss. 20%igen Rohrzuckerlsg. suspendiert, entwickelt bei Zimmertemperatur nach 1 Std., bei 38 bis 40° schon nach 30 Min., rasch zunehmend, schließlich stürmisch CO_2. Quantitative Gärkraftbestimmungen berechtigen zu dem Schlusse, daß der Enzymvorrat in demjenigen Stadium, in welchem sich die Hefe befindet, wenn sie aus der Brauerei bezogen wird, stets nahezu gleich groß ist. Vergleicht man die mit abgetöteter Hefe gewonnenen Zahlen mit denen, die man bei Gärkraftbestimmungen mit Hefepreßsaft erhält, der aus derselben Hefe in frischem Zustande gewonnen wurde, so sind sie viel höher als jene. Durch die Preßsaftgewinnung wird nur etwa der 5. Teil der in der Hefe befindlichen Zymase ausgezogen. Der Gärungsvorgang vollzieht sich auch bei derartig getöteter Hefe innerhalb der Zelle, nachdem die Zuckerlsg. durch die noch intakte Zellwand hindurch diffundiert ist. Erst nach vorausgegangener Zerstörung der Zellwand — durch Verreiben des Hefepulvers mit der doppelten Menge Quarzsand in einem Mörser — läßt sich die Zymase in Lsg. bringen. *P. R.*

Richard Rückforth in Stettin. Verfahren zur Gewinnung des Zellsaftes der Hefe. [D. R.-P. Nr. 107 249] [2]). — Man läßt gewaschene und gereinigte *Hefe* gefrieren, worauf sie nach dem Zerkleinern einer plötzlichen Erwärmung ausgesetzt wird, wodurch die Hefezellwände platzen. *Oett.*

Felix B. Ahrens. Ein Beitrag zur zellfreien Gärung [3]). — Vf. bediente sich bei der Herstellung des Hefepreßsaftes derselben Apparatur und desselben Verfahrens wie Buchner. Durch sehr häufige Wiederholung des Durchknetens des Preßkuchens mit W. konnte man die Hefefl. doch nicht völlig gewinnen, da mit dem schließlich übrig gebliebenen Preßkuchen noch immer lebhafte Vergärung erzielt werden konnte. Die Mißerfolge beim Gewinnen eines wirksamen Preßsaftes sind wohl immer auf eine mangelhafte Technik in der Herstellung desselben zurückzuführen. Die allmählich sich abschwächende Gärwirkung ist nicht notwendigerweise auf die zerstörende Tätigkeit proteolytischer Fermente

[1]) Ber. **33**, 3775—3778. — [2]) Patentbl. **21**, 174. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 483—485.

zurückzuführen, sondern kann von dem Sauerwerden des von der Presse ablaufenden Saftes verursacht sein. Nach Beendigung jedes Gärversuches mit Preßsaft findet sich ein grauer Niederschlag am Boden des Gefäßes, und die vorher stark fluorescierende Fl. zeigt keine Fluorescenz, auch keine Gärwirkung mehr. Vf. hält den die Fluorescenz bewirkenden Körper für die *Zymase* und glaubt, daß er sich am Ende der Gärung in veränderter Form als Niederschlag ausgeschieden hat. Es schien interessant, mit Hefepreßsaft Bierwürzen und süße Maische zu vergären. Zu dem Behufe der Konzentrierung wurde der Preßsaft direkt in flachen Schalen in dünner Schicht ausgebreitet und im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 eingetrocknet. Der gelbe, spröde, hygroskopische Rückstand zeigte indessen in der wäss. Lsg. keine Gärwirkung. Zus.: 10,05 Proz. Asche, 40,87 Proz. C, 6,7 Proz. H, 9,56 Proz. N; auf die aschenfreie Substanz umgerechnet: 45,4 Proz. C, 7,5 Proz. H, 10,64 Proz. N. In vorzüglicher Weise gelingt die Konzentration des Preßsaftes durch Ausfrieren, wobei die Temperatur -2^0 nicht untersteigen soll. Die höchst erreichte Konzentration zeigte das spez. Gew. 1,0765 bei $14^0 = 18{,}5^0$ Brix. Mit diesen konz. Säften verlief die Vergärung von Bierwürzen sehr gut. — Der graue Niederschlag, der bei den Würzevergärungen durch Würzesubstanz verunreinigt war, konnte bei dem Maischversuch als frei von derartigen Verunreinigungen angesehen werden; dieser wurde mit W. gewaschen, an der Luft getrocknet; die Zus. der spröden, bräunlich-grauen Substanz war 9,3 Proz. Asche, 41,75 Proz. C, 6,87 Proz. H; auf aschefreie Substanz berechnet 45,99 Proz. C, 7,58 Proz. H. Zur Isolierung des wirksamen Körpers wurden verschiedene Preßsäfte teils mit Zinksulfat, teils mit A. gefällt, die Niederschläge wurden dann mit W. gut gewaschen, mit A. übergossen und getrocknet. Die in einer Tabelle zusammengesetzten Analysenzahlen erlauben noch keine Schlußfolgerungen. *P. R.*

E. Duclaux. Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Physiologie der Hefe[1]). — Der Atmungsquotient der *Hefe* ist, sofern ihr genug O zur Verfügung steht, derselbe wie der Quotient anderer vegetativer Zellen, die Kohlehydrate spalten. CO_2/O ist praktisch gleich 1. Bei verminderter O-Menge werden die gebildeten O-Reserven benutzt; die Hefe atmet langsamer und nach dem gleichen Gesetz. Sind die O-Reserven erschöpft, so entspringt die noch immer entwickelte CO_2 anderen Quellen. Sie ist nicht mehr Atmungs-CO_2, sondern stammt von der Zers. des Zuckers her, der von der Zymase zers. wird. CO_2/O wird unendlich. Pasteurs Annahme, die Koexistenz zwischen dem anaërobiotischen Leben und der Alkoholgärung ist seit Buchners Entdeckung unhaltbar. Dagegen sind aber schon die Tatsachen anzuführen, daß gerade im Moment der starken Zuckerzers. die Hefe aufhört sich fortzupflanzen, ferner daß bei der Gärungsgleichung $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$ kein freier O gebildet wird. Der Zusammenhang zwischen aërobem und anaërobem Leben wird durch das Vorhandensein der Zymase begreiflich; man kann ohne Schwierigkeit annehmen, daß im einen Falle ein Enzym produziert wird, im anderen nicht. Die Bildung von A. weist auf die Ggw. von

[1]) J. de la Brasserie, Allg. Hopfen- u. Brauerzeit. 1900, S. 933; Ref. Chem. Centr. 71, II, 54.

freier Zymase, während die Abwesenheit von A. nicht das Fehlen der Zymase anzeigt, da der A. nach Maßgabe seiner Bildung zerstört werden kann. Im aërobiotischen Leben wird der A. von der Pflanze zerstört, im anaërobiotischen ist dies aus Mangel an O nicht möglich, und so erscheint der A. in der Fl. In beiden Fällen leben sie aber von dem aus der Zers. des Zuckers durch Zymasewirkung herrührenden A. — Auch andere Pflanzen, wie Eurotiopsis Gayoni, können A. als Nahrungsmittel verwenden. — Bei dem Alkoholkonsum entsteht als konstanter Faktor der Aldehyd, der sich leicht zu Zucker polymerisieren kann. Die Zymase, wie die Oxydasen, tritt in die Reihe der Ernährungsenzyme. *P. R.*

E. Kayser. Beitrag zur intracellulären Ernährung der Hefen [1]). — Es wird der Einfluß untersucht, den der Zusatz von Bernsteinsäure zu einem Saccharose enthaltenden Auszug von Malzkeimlingen auf die Bildung von flüchtigen und fixen Säuren bei der Hefegärung hervorruft. Die Versuche weisen darauf hin, daß die durch flüchtige und fixe Säuren hervorgerufene Acidität abhängig ist von der Art des Nährsubstrates, wie von den Bedingungen des Versuches, weiterhin auch von der Heferasse, die die Gärung bewirkt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die Befunde zeigen, daß die *Hefe* zum Verschwinden der Säuren beitragen kann, indem sie dieselben direkt verbrennt oder indirekt, wenn sie die Esterifikation des A., Glycerins beeinflußt. *P. R.*

A. Rosenstiehl. Über Vermehrung der Hefen ohne Gärung in Gegenwart einer begrenzten Luftmenge [2]). — Pasteur hatte gezeigt, daß die Lebensfunktionen der *Hefen* in zuckerhaltigen Lsgg., je nachdem Luft freien Zutritt hat oder nicht, in zweierlei Weise sich äußern; im ersten Falle vermehren sie sich, im zweiten bewirken sie Gärung. Nun hat Vf. bei der bakteriologischen Untersuchung von Apfelmost mehreremal Vermehrung der Hefe ohne Entw. von CO_2 beobachtet, und zwar bei mangelhaftem Luftzutritt, wo man also das Gegenteil hätte erwarten können. Nach Ansicht des Vfs. ist das Tannin oder eine ähnliche durch Gelatine koagulierbare Substanz die Ursache dieser Erscheinung. Jedenfalls ist es aber sicher, daß von den beiden von Pasteur beobachteten Lebensfunktionen der Hefe die Vermehrungsfähigkeit, bei Abschwächung der Vitalität der Hefe, zuletzt verschwindet. *P. R.*

J. de Rey-Pailhade. Chemische Gärung mit Hefe in antiseptischem Medium [3]). — Rasch gepreßte und mit einer geringen Menge von Maltoselsg. — die 1,0 bis 1,2 Proz. Fluornatrium enthält — versetzte *Hefe* entwickelt in den ersten zwei Tagen nur wenig, von dem dritten Tage an bedeutende Mengen von CO_2. Eine Lsg. von Eiweißsubstanzen kann ebenfalls konstatiert werden. Anfangs entwickelt die lebende Hefe nur eine geringe Gärkraft, nachher wird sie durch das Antisepticum zerstört, und die starke Gärung wird durch die rein chemische Aktion der Fermente hervorgerufen. Verreibt man die antiseptische Masse des dritten Tages mit Schwefel, so hört die Entw. der CO_2 fast augenblicklich auf. Der Schwefel gibt mit der Hefe H_2S infolge seiner Verb. mit dem Philothion oder der Hydrogenase des Vfs.; möglicherweise

[1]) Ann. Inst. Pasteur 14, 605—631; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1027. — [2]) Compt. rend. 130, 195—198. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 666—668.

stehen das Philothion und das Zucker zerstörende Ferment in sehr naher Beziehung zueinander. *P. R.*

Wilhelm Keller. Welches ist die beste Gewinnung von Hefe in der Mais- und Getreidebrennerei unter Benutzung von Grünmalz?[1]). — Enthält eine Reihe praktischer Winke bei der Darst. von *Hefe*. *P. R.*

A. Lendner. Über einige Hefen des Genfer Weinlandes[2]). — Die untersuchten *Hefen* wurden aus Rotwein von Jussy (Schloß Crest) und aus Weißwein von Carre isoliert. Aus letzterem konnte Vf. elf, aus ersterem fünf verschiedene Hefearten züchten. Die aus Rotwein erhaltene Hefe Nr. 1 wie auch Nr. 3 gaben an A. relativ arme Weine von schlechtem Geschmack und Aroma. Saccharomyces apiculatus befand sich auch unter den Hefen. Bei den elf aus dem Weißwein isolierten Hefen befanden sich solche, die Wein von schlechtem Geschmack und Aroma, und solche, die guten Wein erzeugten. *P. R.*

C. Wehmer. Die chinesische Hefe und der sogenannte Amylomyces (Mucor Rouxii[3]). — Als *chinesische Hefe* bezeichnet man in Ostasien ein Prod., dessen sich die Brenner bei der Verarbeitung des Reis zur Einleitung von Verzuckerung und Gärung bedienen. Das Material ist nicht immer gleichartig zusammengesetzt und enthält zwei Mucorarten. Als neu beschrieben wird der Mucor Rouxii (Calm.) Aut., der in dieser chinesischen Hefe vorkommt, bei 15° langsam auf stärke-, zucker- oder eiweißhaltigen Substraten, schneller bei 30 bis 40° wächst, Stärke verzuckert, Gelatine verflüssigt und gedämpften Reis orangegelb färbt. In Bierwürze entwickelt er Decke und Gasblasen, nicht dagegen in Dextrose, Lävulose, Galactose, Milchzucker, Malzzucker, Rohrzucker, in denen er bei 15° kümmerlich, schneller bei 40° gedeiht und Säurebildung hervorruft. Die Natur der Säure ist bislang noch fraglich. *Tr.*

V. Martinaud. Über die Anwesenheit von Invertin oder Sucrase in den Trauben[4]). — Vf. konnte in dem Saft aller Trauben, die er untersuchte, eine bemerkenswerte Menge *Invertin* nachweisen. Die Wirksamkeit des Traubeninvertins auf Saccharose ist bei 54 bis 56° am stärksten; Zusatz von 5 bis 13 Prom. Essigsäure fördert am besten seine Aktivität; es passiert nicht Porzellanfilter und wird bereits vom gewöhnlichen Papierfilter teilweise zurückgehalten. Diese Eigenschaften bringen das Invertin dem von Aspergillus niger sezernierten nahe und unterscheiden es von dem Invertin der Wein- und Bierhefen. Es findet sich auch in den Blättern des Weinstocks. In getrockneten Korinthentrauben lassen sich noch namhafte Quantitäten des Invertins nachweisen, es verschwindet aber vollständig in Weinen, die einer starken Lüftung („Oxydation") unterworfen sind, wie auch in solchen, die an bakteriden Krankheiten leiden. *P. R.*

James O'Sullivan. Über die Gegenwart von Invertase in einigen Pflanzen der Gramineen. I. Teil[5]). — Vf. ist es gelungen, aus lebenden Wurzeln, Stengeln und Blättern von Weizen, Hafer und Mais in verschiedenen Wachstumsstufen Extrakte von *Invertase* zu bereiten, indem die Pflanzenteile zerkleinert, mit chloroformhaltigem W. gewaschen und

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. **15**, 118, 130 u. 294. — [2]) Arch. ph. nat. [4] **9**, 372—390. — [3]) Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. **6**, II, 353—365. — [4]) Compt. rend. **131**, 808—810. — [5]) Chem. Soc. J. **77**, 691—696.

in der Kälte, dann auf verschieden lange Zeit bei 49 bis 50° mit einer mit Chlf. gesättigten Rohrzuckerlsg. digeriert wurden. Die Menge des so hydrolysierten Rohrzuckers war mittels Fehlingscher Lsg. bestimmt. Der Betrag an hydrolysiertem Rohrzucker ist in Prozenten auf das Gew. der extrahierten Pflanzenmenge angeführt, als Ausdruck für die in den verschiedenen Portionen enthaltene Invertasenmenge. Gegenversuche unter denselben Bedingungen einmal mit Rohrzuckerlsg. mit Chlf. (ohne Pflanzen), dann mit Chlf.-W. und den Pflanzen (ohne Rohrzucker) zeigten, daß hierbei keine in Betracht kommenden Mengen einer reduzierenden Substanz gebildet wurden. Daß nicht Organismen die Ursache der Hydrolyse des Rohrzuckers sind, war durch den Niederschlag der suspendierten Teile mittels Aluminiumhydroxyd oder breiige Papiermasse bewiesen. Dieser Niederschlag, der alle Organismen enthalten müßte, gab mit entsprechender Digestion mit Rohrzuckerlsg. keine stärkere Reduktion als Rohrzuckerlsg. und Chlf. allein. *P. R.*

M. Kölle. Weiteres über das Invertin [1]). — Die Zus. des nach Osbornes [2]) Verfahren gereinigten *Invertins* ergab folgende Werte: I. Präparat: 44,73 Proz. C, 6,91 Proz. H, 6,18 Proz. Asche. II. Präparat: 45,15 Proz., 45,65 Proz., 44,69 Proz. C, 7,34 Proz., 7,22 Proz. H, 8,46 Proz. N, 3,96 Proz. Asche. III. Präparat: 44,43 Proz., 43,90 Proz. C, 6,45 Proz., 7,00 Proz. H, 8,67 Proz., 8,32 Proz. N, 10,68 Proz. Asche. Im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Substanz war in höchstem Grade wirksam. Nach Zers. mit HCl oder mit H_2SO_4 ließ sich als Zersetzungsprod. *Mannose* als p-Bromphenylhydrazon isolieren. *P. R.*

E. Salkowski. Über das Invertin der Hefe [3]). — Bei der Darst. des *Invertins* durch Ausziehen der bei 105° erhitzten Hefe mit W. und Fällung des Auszugs mit A. wird das Hefegummi mit ausgezogen; es lag also der Verdacht nahe, daß das von M. Barth unter Leitung des Vfs. dargestellte Invertin [4]) durch Gummi verunreinigt war. Dies ist in der Tat der Fall. Der Gehalt an Gummi wechselt, was vielleicht von den Einzelheiten der Fabrikation oder vom Alter der Hefe oder von geringen Abweichungen in der Darst. abhängt. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß auch die von Osborne [5]) und von Kölle [6]) erhaltenen Präparate mit Gummi verunreinigt gewesen sind. Die von Kölle abgespaltene Mannose entsteht nicht aus dem Mol. des Invertins, sondern dem des verunreinigenden Gummi. Was die Natur des Invertins betrifft, schließt sich Vf. der Ansicht von Barth und Osborne an (im Gegensatz zu Wroblewsky), daß das Invertin kein Eiweißkörper ist. Zum Schluß wendet sich Vf. gegen F. Kutschers Darst. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. zu Marburg 1900, Nr. 5, Juni) über das proteolytische Ferment und die Selbstverdauung der Hefe. *P. R.*

Adolf Mayer. Über die Verteilung der diastatischen Enzyme in der Kartoffelpflanze [7]). — Bei seinen Versuchen hat Vf. alte, ausgekeimte Kartoffeln, die dazu gehörigen Sprosse, alte Setzkartoffeln vom freien Felde, dazu gehörige ganz junge Kartoffeln, dazu gehörige oberirdische

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 429—436. — [2]) Daselbst 28, 399; vgl. JB. f. 1899, S. 2584. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 305—328. — [4]) Ber. 11, 474; JB. f. 1878, S. 1032. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 399; JB. f. 1899, S. 2584. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 429; siehe vorstehendes Referat. — [7]) J. f. Landw. 48, 67—70.

Stengelteile sowie Blätter mit Sand verrieben, ausgepreßt, den Preßrückstand gewaschen, das Filtrat bei 60° eingeengt und die mit dem vierfachen Vol. A. erhaltene Fällung in W. gelöst. Solche auf das ursprüngliche Vol. aufgefüllte Lsgg. wurden mit l. Stärke versetzt und blieben stunden- bzw. tagelang stehen, indem von Zeit zu Zeit die Intensität der Jodrk. geprüft wurde. In alten, ausgekeimten Kartoffeln, sowie in den zu alten Setzkartoffeln gehörigen Blättern wurde am meisten *Diastase* gefunden. Auch am Hafer ließ sich konstatieren, daß reifer Hafer reicher an diastatischem Enzym ist als die halbreife Ähre. *Tr.*

Johannes Müller und M. Masuyama. Über ein diastatisches Ferment[1]). — Vff. finden im Dotter des Hühnereies ein diastatisches *Enzym* von starker Wirksamkeit. 1 l 3%iger Stärkekleister wurde in 24 Stdn. bis zu 45 Proz. in die l. Form umgewandelt. Ggw. von freien Säuren und Alkalien hemmen die Wirkung. Das Endprod. aus Stärke bei der Einw. der Diastase ist wahrscheinlich Isomaltose. *P. R.*

P. Petit und G. Labourasse. Über die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes[2]). — Bei verschiedenen Temperaturen wurden wäss. Auszüge von schwach gedörrtem *Malz* gemacht. In den gekochten und nicht gekochten Auszügen wurde bestimmt: 1. der Gesamtstickstoff (und somit durch Differenz der koagulierbare Stickstoff); 2. der durch Phosphorwolframsäure fällbare Stickstoff; 3. der durch Zinksulfat fällbare (Albumosen-) Stickstoff; 4. der durch Kochen mit verd. HCl als NH_3 abspaltbare N. Bei der Digestion mit W. kann man eine Vermehrung des l. Stickstoffs konstatieren, und zwar mit steigender Temperatur mit dem Maximum bei 55°; gleichzeitig nimmt die Menge des koagulablen Stickstoffs ab. Von 62° ab ist eine Abnahme des Gesamtstickstoffs vorhanden. Man kann diese Befunde durch die Anwesenheit eines eiweißlösenden *Enzyms* im Malz erklären. *P. R.*

P. Petit und G. Labourasse. Über die stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes[3]). — Während des Hopfens und Siedens erfahren die stickstoffhaltigen Bestandteile des *Malzes* Veränderungen, die sehr bedeutend von der Ggw. von Mineralstoffen in dem bei der Saccharifikation verwendeten W. abhängen. Während der Gärung verbraucht die Hefe unbeschadet der Ggw. von Kochsalz kleine Mengen von dem als Ammoniak abspaltbaren Stickstoff, beträchtliche Mengen hingegen der durch Phosphorwolframsäure und Zinksulfat fällbaren Stoffe. *P. R.*

Martin Hahn. Chemische Vorgänge im zellfreien Gewebssaft von Arum maculatum[4]). — Die Erscheinung der Selbsterwärmung der Pflanzen hat seit langer Zeit die Botaniker beschäftigt; sie wird in neuerer Zeit übereinstimmend mit einer energischen Atmung der Pflanzen in Verbindung gebracht. Nach den Beobachtungen über die Zymase von E. Buchner schien es Vf. denkbar, daß die von Buchner und Vf. ausgearbeitete Methode auch für die Aufklärung der Atmung und Selbsterwärmung im Pflanzenreich geeignet sein könnte, und daß es möglich wäre, durch Verreiben und Auspressen von Pflanzenteilen einen von organisierten Gebilden freien Saft zu gewinnen, indem die chemischen Prozesse, die der Atmung zugrunde liegen, ohne Mitwirkung von lebenden

[1]) Zeitschr. f. Biol. 39, 547—559; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1136. — [2]) Compt. rend. 131, 349—351. — [3]) Daselbst, S. 394—396. — [4]) Ber. 33, 3555—3560.

Zellen eintreten. Als Ausgangsmaterial dienten die Kolben von Arum maculatum, die eine sehr starke Selbsterwärmung (bis 15° Differenz gegen die Lufttemperatur) zeigen. Der Zellsaft enthält ein *diastatisches* und ein *proteolytisches Enzym*. Besonders interessant ist, daß der frische Saft, ein oder mehrere Tage digeriert, seinen Zuckergehalt ganz oder bis auf Spuren einbüßt. Neben dieser Zuckerzerstörung geht eine starke Gewichtsabnahme und eine deutliche CO_2-Entw. einher. Weder die Gewichtsabnahme, noch die CO_2-Menge entsprachen jedoch den zersetzten Zuckermengen. Die Umsetzung des Zuckers in diesen Preßsäften bleibt teilweise bei intermediären Stoffwechselprodd. („Pflanzensäuren") stehen, man hat es also mit den Prodd. einer unvollständigen Atmung zu tun. A. konnte in den digerierten Proben nicht nachgewiesen werden. Man wird zu der Annahme geführt, daß in den untersuchten Säften eine „Oxydase" vorhanden ist, die Traubenzucker zu oxydieren vermag. *P. R.*

T. Maszewski. Über einige Bedingungen der Ptyalinwirkung [1]). — Vf. legte sich die Fragen vor, ob 1. eine Menge des *Ptyalins* nur eine bestimmte, unter allen Umständen gleiche Zuckermenge produzieren kann oder im Gegenteil die saccharifizierende Kraft des Ptyalins keine absolute, sondern eine relative ist und sie von der Stärkekonz., vom Vol. der Ptyalinstärkemischung u. dgl. abhängt. 2. Was für quantitative Beziehungen zwischen der Menge des Enzyms und der gebildeten Zuckermenge bestehen. Die Versuche ergaben, daß trotz gleicher Speichel-(Enzym-)Mengen bei Zunahme der Stärkekonz. (Stärkemenge) die Zuckerbildung auch zunahm. Ferner, daß bei bestimmten Speichel- und Stärkemengen ein bestimmter Konzentrationsgrad der Stärke nötig ist, um die maximale Zuckerbildung zu ermöglichen. Bei konstanten Stärkemengen und konstanter Konz. an Stärke bewirkte die Zunahme der Enzymmenge meistens gar keine Zunahme, mitunter eher eine Abnahme der Zuckerproduktion. *P. R.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Individualität der Seminase, des löslichen Ferments, das von den Samen der Leguminosen mit Horneiweiß während der Keimung ausgeschieden wird [2]). — Die keimenden Samen des Foenum graecum und der Medicago sativa enthalten, neben einer geringen Menge Diastase, eine viel größere Quantität eines besonderen Ferments, das auf die Kohlehydrate des Horneiweißes der Leguminosen wirkt. Dieses Ferment nennen Vff. *Seminase*. *P. R.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über das Vorkommen von Seminase in den ruhenden Samen mit Horneiweiß [3]). — Vff. hatten früher nachgewiesen [4]), daß Leguminosensamen mit Horneiweiß ein besonders l. Ferment, die *Seminase*, produzieren, das die Fähigkeit besitzt, die Kohlehydrate des Eiweißes in zwei assimilierbare Zucker, die Galactose und Mannose, zu überführen. Vff. dehnten ihre Untersuchungen nun auf die Samen von Medicago sativa und von Indigofera tinctoria aus und konnten auch in diesen Fällen vor der Keimung eine kleine Menge des l. Ferments nachweisen, das das Horneiweiß auflöste und assimilierbaren Zucker bildete. *P. R.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **31**, 58—63. — [2]) Compt. rend. **130**, 340—342; J. Pharm. Chim. [6] **11**, 357—364. — [3]) Compt. rend. **131**, 903—905. — [4]) Daselbst **130**, 340; vgl. vorstehendes Referat.

Gärung. Brot.

Hugo Ortloff. Der Einfluß der Kohlensäure auf die Gärung[1]). — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche, die er mit Reinkulturen von Hefe anstellte, zu folgendem Ergebnis. CO_2 übt auf das Inversionsvermögen bei den einzelnen Hefearten teilweise einen etwas fördernden, teilweise auch einen hemmenden Einfluß aus und erschwert anscheinend die Vergärung der Dextrose. In CO_2 wird bei der Gärung weniger A. gebildet, und zwar nicht nur als absolute Quantität, sondern auch im Vergleich zu den vergorenen Rohrzuckermengen. Auf die Säurebildung übt CO_2 weder einen ausschließlich hemmenden noch einen fördernden Einfluß aus. Die Vermehrungsenergie der Zellen wird durch CO_2 gehemmt, ebenso das Vermehrungsvermögen, während das Gärungsvermögen erhöht wird. Die einzelne Zelle bildet im CO_2-Strome fast durchweg mehr A. als bei gewöhnlicher Gärung, desgleichen auch mehr Säure. Zieht man den Gesamteffekt ins Auge, so wirkt CO_2 anscheinend hemmend auf die Gärung, während das Gärungsvermögen der Hefezellen vermehrt wird. *Tr.*

O. Emmerling. Über Spaltpilzgärungen[2]). — Vf. hatte früher[3]) über die reduzierende Wirkung des *Bacillus lactis aërogenes* auf Äpfelsäure berichtet. Baginsky hat nachgewiesen, daß bei der Vergärung von Milchzucker durch diesen Bazillus Milchsäure in sehr geringer Menge entsteht und das Hauptprod. Essigsäure neben CO_2, H und CH_4 ist. Bezüglich der Essigsäure konnte Vf. diesen Befund bestätigen, während er Milchsäure unter den Gärprodd. des genannten Mikroben aus Milchzucker nicht finden konnte, dagegen erhebliche Mengen Bernsteinsäure. — Aus *Glucose* entsteht bei der Vergärung durch den Bac. lact. aërog. keine Bernsteinsäure, dagegen viel Essigsäure und inaktive Milchsäure. Sowohl die Vergärung des Milchzuckers, wie der Glucose geht bei Luftzutritt, aber auch bei O-Abwesenheit vor sich; was die Bildung der Säuren betrifft, ohne wesentliche Unterschiede. *Mannit* wird zu wenig flüchtigen Säuren und viel Bernsteinsäure vergoren, daneben entsteht A. in größerer Menge (aus 100 g Mannit 15 ccm A.). — Bei der Vergärung des Milchzuckers wird die Fl. durch die Bildung einer Gummiart schleimig. Der durch wiederholtes Lösen in wenig W. und Fällen mit A. als weißes, geschmackloses Pulver gewonnene Schleim red. Fehlingsche Lsg. erst beim Kochen mit verd. Säure. Zus. $C_6H_{10}O_5$. Durch Oxydation mit HNO_3 bildet sich Schleimsäure. Es liegt hier eine Substanz von der Zus. und den Eigenschaften eines *Galactans* vor. Der Bac. aërogenes erteilt auch Galactoselsg. die gleiche schleimige Beschaffenheit, nicht aber der Glucoselsg. *P. R.*

H. A. Guess. Die Kleberbestandteile von Weizen und Mehl und ihre Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften[4]). — Vf. bestimmte an einer großen Anzahl von Weizen- und Mehlsorten die im Kleber enthaltenen Stickstoffverbb., namentlich des *Gliadins* und des *Glutenins*, in der Voraussetzung, daß diese hauptsächlich die bestimmenden Faktoren

---

[1]) Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. **6**, II, 676—682, 721—733, 753—763. — [2]) Ber. **33**, 2477—2479. — [3]) Ber. **32**, 1915; vgl. JB. f. 1899, S. 2597. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 263—268.

für die brotbildenden Eigenschaften sind. Aus den in Tabellen niedergelegten Resultaten ergab sich, daß die elastischen Eigenschaften des Klebers um so besser waren, je höher die Verhältniszahl von Gliadin zu Glutenin gefunden wurde. *P. R.*

A. Juckenack. Beitrag zur Kenntnis des „fadenziehenden Brotes"[1]. — Das von Vf. untersuchte fadenziehende *Brot* bildete beim Auseinanderziehen der Krume weiße, seidenartig glänzende, spinnfädengleiche, zum Tl. mehrere Decimeter lange Fäden. Die Krume war vollständig mit kleinen, an Größe zunehmenden bräunlichen Pünktchen durchsetzt; die Fäden entstanden nur durch Ausziehen dieser bräunlichen, stark viscösen Stellen, die Bakterienkolonien darstellten. Es handelt sich um den Bac. mesentericus fuscus Flügge, der als Urheber der Krankheit angesehen werden muß. Auch aus dem Mehle, aus welchem das Brot gebacken worden war, konnte der Pilz gezüchtet werden. Dieser Pilz widersteht leicht, auch an der Peripherie der Krume, der Backofenhitze und erzeugt innerhalb 28 Stdn. bei Tagestemperatur die Brotkrankheit in ausgesprochenem Maße. Bei Graham-, Schrot- und ähnlichem porösen Brot findet man in der Krume neben den das Fadenziehen verursachenden Bakterien vielfach noch andere sehr verschiedene Bakterien und vor allem Schimmelpilzwucherungen, die alle, mit Ausnahme der Kartoffelbazillen, auf eine sekundäre Infektion durch die Luft zurückzuführen sein dürften. Gerade die Schimmelpilzwucherungen scheinen befähigt zu sein, wenige im Brot primär vorhandene fadenziehende Bazillen auszubreiten. *P. R.*

A. Juckenack. Über die Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren des Handels, mit Berücksichtigung des Nachweises der künstlichen Färbung und der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Eisubstanz in Mehlwaren[2]. — Die nur aus *Mehl* und W. hergestellten Teigwaren werden als *Wasserware* bezeichnet, während man *Eierware* solche nennt, zu deren Darst. außerdem noch Eier verwendet werden. Da solche Eierware häufig künstlich gefärbt wird und der Farbstoff des Eigelbs, das *Lutein*, in Ä. l. ist, so kann man eine Färbung durch fremde Farbstoffe daran erkennen, daß man die feingemahlenen Teigwaren (10 g) einmal mit Ä., in einer anderen Probe mit 70 %igem A. kräftig schüttelt. Bleibt der Ä. ungefärbt oder schwach gefärbt und der A. deutlich gelb gefärbt, so liegt ein fremder Farbstoff vor. Sind A. und Ä. gefärbt, so erkennt man den fremden Farbstoff neben dem Luteïn daran, daß die äth. Lsg. beim Schütteln mit wäss. salpetriger Säure nicht ganz entfärbt wird. Luteïn ist übrigens vom Vf. auch im Weizengries und Weizenmehl nachgewiesen worden. Zum qualitativen Nachweise von Eigelb prüft Vf. auf *Cholesterin*, das etwa zu 3 Proz. in dem 64,43 Proz. betragenden Rohfette des Eidotters enthalten ist. Im Eidotter sind 9,35 Proz. *Lecithin* vorhanden, hiervon sind etwa 58 Proz. ätherl. und etwa 42 Proz. durch heißen A. abspaltbares, also an Vitellin gebundenes Lecithin anwesend. Vf. hat nun, um Eigelb in den Mehlwaren quantitativ zu bestimmen, die fein gemahlene Ware in Soxhlet 10 bis 12 Std. mit A. bei 55 bis 60° extrahiert, das Extrakt mit alkoh. KOH verseift

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 73—81. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 1—17, 168, 329.

und nach dem Veraschen der wäss. Lsg. P_2O_5 bestimmt. Zur richtigen Beurteilung einer Teigware ist jedoch eine mehr oder weniger vollständige Analyse erforderlich. Als Wassergehalt wurde bei Teigwaren im Durchschnitt 10,8 Proz. gefunden. Die Mineralbestandteile geben Aufschluß, ob ganze Eier oder nur Eigelb Verwendung fanden. Bei der Bestimmung der Gesamt-P_2O_5 ist ein Alkalizusatz zur Substanz nötig. Die N-Bestimmung ist gleichfalls für eine Beurteilung einer Teigware von Wichtigkeit. *Tr.*

Bein. Zur Untersuchung eihaltiger Teigwaren[1]). — Vf. macht einige kurze Bemerkungen zu der Abhandlung von Juckenack[2]) über den gleichen Gegenstand und erinnert daran, daß die Benutzung des Cholesterin- und Proteïngehalts eihaltiger Teigwaren zur Feststellung der verwendeten Eimenge von ihm zuerst beschrieben worden sei. *Tr.*

A. Flügge in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines eiweiß- und stärkemehlhaltigen Nahrungsmittels aus dem Samen der Roßkastanie. [D. R.-P. Nr. 114845][3]). — Die von der braunen Schale durch oberflächliche Röstung befreiten und hierauf gepulverten Kastanien werden so lange mit A. oder Ä. und A. behandelt, bis die abfließende Fl. nicht mehr bitter schmeckt. Das vom A. befreite, getrocknete *Mehl* stellt ein angenehm schmeckendes, billiges Nahrungsmittel dar. Aus der Extraktionsfl. kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels das Bitterharz gewonnen werden. *Oett.*

Enzyme, welche Tannin, Glucoside und Glyceride spalten.

A. Fernbach. Über Tannase[4]). — Vf. gewann die *Tannase* (van Tieghem), ein Enzym, das das Tannin in Gallussäure überführt, aus dem Aspergillus niger, indem wäss. Auszüge davon im Vakuum bei niederer Temperatur eingedampft und das Extrakt mit A. gefällt wurde. Man erhält so eine sehr aktive wäss. Lsg. der Tannase, die ihre Wirksamkeit behält, auch wenn sie durch eine Chamberland-Kerze filtriert wird. *P. R.*

Henri Pottevin. Die Tannase, das Tannin spaltende Enzym[5]). — Unabhängig von A. Fernbach[6]) hat auch Vf. gefunden, daß die *Tannase* durch Maceration von Aspergillus niger-Kulturen gewinnbar ist. Die Tannase ist fällbar durch A.; sie ist bei neutraler oder saurer Rk. wirksam. Das Temperaturoptimum liegt etwa bei 67°. Die Tannase greift auch eine Anzahl durch Tannin hervorgerufener Niederschläge, sogenannte Tannate, an, so namentlich die Verb. von Tannin mit Gelatine. — Schiff hat für die Digallussäure folgende Formel aufgestellt: $C_6H_2(OH)_3CO{-}O{-}(OH)_2C_6H_2CO_2H$. Vf. hat untersucht, ob die Tannase auf ähnlich zusammengesetzte Verbb. wirke, und fand auch, daß Salicylsäurephenylester und Salicylsäuremethylester durch die Tannase gespalten werden. *P. R.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 167—168, 328—329. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. 21, 1584. — [4]) Compt. rend. 131, 1214—1215. — [5]) Daselbst, S. 1215—1217. — [6]) Daselbst, S. 1214; vgl. vorstehendes Referat.

F. Jadin. Die Lokalisation des Myrosins und des Gummis bei der Gattung Moringa[1]). — Fermentzellen, die das Ferment *Myrosin* enthalten, sind in verschiedenen Organen von Moringa pterygosperma nachweisbar. — Wird der Stamm der Moringa pterygosperma quer zerschnitten, so beobachtet man in der Mitte des Markes einen das Gummi secernierenden Kanal. Solche Kanäle findet man nur in den Stämmen, zuweilen in den Blattstielen, nicht in den Blütenstengeln und in den Wurzeln. *P. R.*

Th. Bokorny. Zur Kenntnis des Myrosins[2]). — Kürzlich wurde gezeigt[3]), daß das *Myrosin*, ein aus myronsaurem Kalium Senföl abspaltendes Ferment, in vielen Cruciferen, dann in anderen Pflanzen, z. B. Leguminosen, Liliifloren, vorkommt. Die zugehörigen Glycoside sind meist noch unbekannt. Es gibt Cruciferen, die weder Myrosin, noch myronsaures Kalium enthalten; hingegen ist Vf. keine Crucifere vorgekommen, die myronsaures Kalium, aber kein Myrosin enthält. Um das Verhalten des Myrosins gegen verschiedene Protoplasmagifte, dann gegen höhere Temperaturgrade zu studieren, wurde Mehl vom weißen Senf verwendet. Eine 5%ige wäss. Lsg. von Formalin vermag das Ferment binnen 24 Stdn. völlig unwirksam zu machen; ebenso wirken 1%ige H_2SO_4-, 0,1%ige $HgCl_2$- und 0,1%ige $AgNO_3$-Lsg. Gegen Hydroxylamin ist das Myrosin unempfindlich. Gegen höhere Temperaturgrade verhält sich das Myrosin wie andere Fermente. *P. R.*

J. H. Kastle und A. L. Loevenhart. Über Lipase, das fettspaltende Enzym, und die Umkehrbarkeit seiner Wirkung[4]). — Vff. fassen die Resultate ihrer Untersuchungen in folgendem Resume zusammen. Man hat gefunden, daß Buttersäureäthylester durch *Lipase* leicht hydrolysiert wird. Mittels dieser Rk. kann man Lipase in einer Anzahl Organen und Geweben des tierischen Organismus nachweisen, besonders in der Leber, dem Magen und dem Dünndarm. Durch wiederholte Filtration bei gewöhnlichem Drucke läßt sich Lipase aus ihren Lsgg. vollständig entfernen. Lipase ist ein viel beständigeres Enzym, als man bisher annahm. Bei 40° werden Ester durch tierische Lipase hydrolysiert, bei 65 bis 70° wird das Enzym zerstört. Beim Studium des Verhaltens der Lipase gegen verschiedene Ester ergab sich, daß mit zunehmendem Mol.-Gew. der im Ester gebundenen Säuren die Stabilität dieser Ester, Lipase gegenüber, abnimmt. Die meisten Antiseptica wirken schädlich auf Lipase, besonders KFl, HFl und Säuren. Die Rk.-Geschwindigkeit ist bei der Hydrolyse der Ester nicht proportional der Estermenge und annähernd proportional der Enzymkonz. Die Rk. ist immer unvollständig, nahezu vollständig wird sie bei sehr konz. oder energisch wirkenden Lipaseauszügen und sehr geringer Estermenge. Der Geschwindigkeitskoëffizient, nach einer Gleichung für eine Rk. erster Ordnung berechnet, ist nicht konstant, zeigt ein regelmäßiges Fallen in dem Maße, wie die Rk. fortschreitet. Mittels Lipase haben Vff. eine Synthese von Buttersäureäthylester aus den Komponenten bewerkstelligt, ein Beweis, daß die Rk. auch umkehrbar ist. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **130**, 733—735. — [2]) Chemikerzeit. **24**, 817, 832. — [3]) Daselbst, S. 771. — [4]) Amer. Chem. J. **24**, 491—525.

Oxydierende und reduzierende Enzyme.

B. Slowtzoff. Zur Kenntnis der pflanzlichen Oxydasen[1]). — Zur Darst. von *Laccase* wurden einige kg Kartoffeln oder Kohl zu Brei zerquetscht, dieser mit 0,5 bis 1 %iger Essigsäure versetzt und nach 24 Stdn. das Extrakt coliert und filtriert. Das klare Filtrat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt, der Niederschlag in W. gelöst. Das Aussalzen und Auflösen wurde drei- bis viermal wiederholt. Die so gewonnene wäss. Lsg. wird gegen fließendes W. dialysiert, mit dem 4 bis 5fachen Vol. 95 %ig. A. gefällt, der Niederschlag mit Ä. gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet. Die Auflsg. und Fällung wird noch einmal wiederholt. Die Ausbeute ist äußerst gering. Die Lsg. der Laccase-Präparate gibt intensive Biuret-, Xanthoproteïn-, Millon-, Liebermannsche, Pettenkofersche, Adamkiewiczsche, ebenso alle Alkaloid- und Fällungsrkk. Bei vollständiger Sättigung der Fermentlsg. mit $MgSO_4$ fällt die Laccase nicht ganz aus, $NaCl + Na_2SO_4$ fällen sie gar nicht; bei vollkommener Sättigung mit Ammoniumsulfat wird sie vollständig gefällt, ebenso von A. von 90 Proz. Die Analysen (12,8 Proz. N, 0,53 Proz. S) und Rkk. ergeben, daß die Laccase eine eiweißartige Substanz ist. Sie gehört zu den Albuminen, enthält wenig Asche, weder Mn noch P. Zur Bestimmung der Wirkung der Laccase diente das Röhmannsche Reagens; die Menge des entstandenen Farbstoffes wurde kolorimetrisch gemessen. Die Menge dieses entsprach den Quadratwurzeln aus der Menge des Fermentes. Säuren (Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure) bis 1 bis 1,5 Proz. hindern die Fermentwirkung nicht. Reine Präparate werden bei 50°, aschereichere erst bei 60 bis 70° zerstört. Schwach alkalische Rk. wirkt günstig. Pepsinsalzsäure (bei einem Säuregehalt von 0,15 bis 0,5 Proz.), wie kurze Einw. der Pankreasverdauung zerstören die Laccase nicht. *P. R.*

Martin Jacoby. Über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber und der Nebenniere[2]). — Verf. berichtet über Versuche über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber. Das Ferment, die *Aldehydase*, ist in W. l., büßt seine oxydierende Wirkung durch geringe Mengen freier Säure und freies Alkali ein. Der Körper wird durch A., Tannin, Uranylacetat gefällt und kann nach der Fällung wieder in Lsg. gebracht werden; er ist mit Ammoniumsulfat (etwa bei 60 %iger Sättigung) vollkommen aussalzbar und gibt nicht die für die Eiweißkörper charakteristischen Rkk. Die Rinde der Nebenniere oxydiert ebenfalls schon in kleinen Quantitäten Salicylaldehyd, das Nebennierenmark hingegen nur ganz geringfügig. *P. R.*

J. Sarthou. Über einige Eigenschaften der Schinoxydase[3]). — Die Löslichkeit dieses Ferments in W. vermindert sich in dem Maße, wie es entwässert wird. Die wäss. Lsg. filtriert sehr langsam und ist neutral. Sie enthält Fe in organischer Bindung. Kohle oder $BaSO_4$ entziehen den Lsgg. das Ferment nicht. In Ätzalkalien sowie Alkalicarbonaten ist es l., wird durch Säuren beim Neutralisieren wieder gefällt, vom Säureüberschuß aber wieder gelöst. Zusatz von Mineralsäuren zur wäss. Lsg. des Ferments vernichtet dessen oxydierende

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 227—234. — [2]) Daselbst 30, 135—148. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 104—108.

Wirkungen, Zusatz von organischen Säuren vermindert sie. Nicht gefällt wird das Enzym aus wäss. Lsg. durch $HgCl_2$, $AgNO_3$, Tannin, HNO_3, $Pb(CH_3COO)_2$, $K_4Fe(CN)_6 . (NH_4)_2SO_4$ und $MgSO_4$ geben in einer schwach mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. eine leichte flockige Fällung. Ä., Chlf. und Phenol verhindern die oxydierende Wirkung nicht. Durch Bleiessig wird das Ferment aus seiner Lsg. nicht vollkommen gefällt. Die Schinoxydase zeigt eine leichte Xanthoproteïnsäurerk., aber keine Biuretrk., in ihren Eigenschaften nähert sie sich den Albuminoiden. Durch Erhitzen wird die wäss. Lsg. nicht koaguliert, die Verb. wird nur zum Tl. dissoziiert und wirkt nicht bloß, indem sie O aus der Luft entzieht, sondern auch Oxydantien zers. *Tr.*

Sarthou. Über eine aus Schinus molle isolierte Oxydase, die Schinoxydase[1]). — Aus den Einschnitten der Rinde von Schinus molle, einer in Algerien heimischen Terebinthacee, erhält man einen Milchsaft, der an der Luft sich verdickt und leicht bläut, dann bräunt. Diese Färbung ist die Folge einer Oxydation, die durch ein Ferment bedingt ist. Das Ferment wurde in der üblichen Weise durch Fällung der Emulsion mit 95 %igem A. erhalten, ist l. in W., unl. in A., zeigt $K_4Fe(CN)_6$, Hydrochinon, Pyrogallussäure gegenüber eine stärkere oxydierende Wirkung als der ursprüngliche Saft. Erhitzt man die Emulsion oder eine Lsg., welche die isolierte Oxydase enthält, zum Sieden, so bleiben die genannten Rkk. aus. Bei der Reinigung des Ferments mit A. ist zu beachten, daß längeres Verweilen in A. das Ferment koaguliert und die oxydierenden Eigenschaften desselben abschwächt. Hierdurch erklären sich vielleicht die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften isolierter Fermente, die nach dem einen fast inaktiv, nach dem anderen sehr aktiv sind. A. entwässert das Ferment und hebt seine Wirkungen auf, W. hydratisiert es wieder, und dann zeigt das Ferment die charakteristischen Rkk. Vf. schlägt für das Ferment den Namen „*Schinoxydase*" vor. *Tr.*

J. Sarthou. Über die Rolle, welche Eisen in der Schinoxydase spielt[2]). — Nach Vf. spielt Fe in diesem Ferment dieselbe Rolle wie Mn in der Laccase von Bertrand. Fe als Ferrosalz besitzt in diesem Falle die Eigenschaft, an gewisse oxydable Körper O abzutreten, den es der Luft entnimmt. Fe besitzt in organischer Verb. mit C und H sehr wenig diese Eigenschaft, während es in organischer Verb. mit N und CN diese Eigenschaft in hohem Maße zeigt. Für ein und dieselbe Menge Fe schwanken gemäß der Verb.-Art dieses Fe die Mengen des übertragenen O. Die Oxydationserscheinungen schwanken für ein und dasselbe Salz, entsprechend der Menge des gebundenen Fe. Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat, $Fe(CN)_2$, $Fe(OH)_3$ haben energische oxydierende Wirkungen zur Folge, während beim Tartrat, Lactat, Oxalat und Citrat die Wirkung gering ist. *Tr.*

C. Gessard. Über Tyrosinase[3]). — Die nach dem Verfahren von Bourquelot[4]) dargestellte *Tyrosinase* ist ziemlich beständig. Die vom Vf. benutzte glycerinhaltige Lsg. behielt ihre Aktivität monatelang. Vf.

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 11, 482—488. — [2]) Daselbst, S. 583—589. — [3]) Compt. rend. 130, 1327—1330. — [4]) Compt. rend. de la Société de Biologie 1897, S. 454.

schließt aus seinen Versuchen, daß die Tyrosinase das Tyrosin unter Bildung jener roten Farbe oxydiert, die auch bei der Oxydation mit einem chemischen Mittel (Millons Reagens) entsteht. Die Schwärzung und die Bildung eines schwarzen Niederschlages ist eine sekundäre Erscheinung, die von der Anwesenheit von Mineralsubstanzen in der Tyrosinaselsg. herrührt. *P. R.*

J. Morgenroth. Zur Kenntnis der Labenzyme und ihrer Antikörper[1]. — Nach Vf. schützt das *Antilab* nicht gegen *Cynarase* und die *Anticynarase* nicht gegen *Lab*. Die beiden Enzyme sind daher mit Sicherheit als verschieden konstituierte Körper anzusehen, insofern als sie differente, zwei spezifischen Antienzymen entsprechende haptophore Gruppen besitzen. *Tr.*

Léon Meunier. Quantitative Bestimmung des Labferments im Magensaft[2]. — Das vom Vf. beschriebene Verfahren beruht darauf, daß das *Labferment* des Magensaftes Milch in Ggw. von $CaCl_2$ koaguliert. Die Zeit, in der diese Koagulation erfolgt, ist abhängig von der im Magensaft enthaltenen Labmenge. Wird Magensaft, dessen koagulierende Kraft der Milch gegenüber bekannt ist, als Einheit angenommen, so lassen sich andere Magensäfte hiermit leicht vergleichen und läßt sich ihr Labgehalt so einfach ermitteln. Hierzu ist aber eine Durchschnittsmilch nötig. Dieselbe bereitete Vf., indem er verschiedene Milchsorten mischte, die Mischung erhitzte, filtrierte, dann in Gläschen von 30 ccm verteilte und diese Gläser mit Füllung bei 115° 10 Minuten im Autoklaven erhitzte. *Tr.*

Ivar Bang. Über Parachymosin, ein neues Labferment[3]. — Vf. nimmt die Existenz eines zweiten Labenzyms, des *Parachymosins*, an, das sich von dem Chymosin in folgendem unterscheidet: Die Koagulationszeit einer Lablsg. ist nach Hammarsten der Menge des Enzyms indirekt proportional; die Wirksamkeit einer Parachymosinlsg. hingegen wird durch Verdünnen viel mehr als die einer Chymosinlsg. geschwächt. Ggw. von Kalksalzen ist auf die Wirkung des Parachymosins von viel größerem Einfluß als auf die des Chymosins. KCl-Zusatz, dessen Menge auf Chymosin ohne Wirkung ist, setzt bei Parachymosin die Koagulationszeit bedeutend herab; größere Mengen $CaCl_2$ beschleunigen die Koagulation auf Parachymosin viel mehr als beim Chymosin. Letzteres wird bei 70°, ersteres erst bei 75° zerstört in einer gegen Lacmoid neutralen Lsg. Eine Alkalimenge von 0,01 bis 0,02 Proz. zerstört das Parachymosin bei 24stündiger Einw. Im Magensaft des Menschen und Schweines findet sich das Parachymosin, nicht das Chymosin; letzteres ist im Magensaft des Rindes vorhanden. *P. R.*

Proteolytische Enzyme.

E. Schütz und Huppert. Über einige quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung[4]. — Bei Temperaturen zwischen 33 und 55°

---

[1]) Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. I, **27**, 721—724. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **12**, 457—465. — [3]) Pflügers Arch. **79**, 425—441; Ref. Chem. Centr. **71**, I, 917. — [4]) Pflügers Arch. **80**, 470—526; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 132.

nimmt die Bildung der sekundären Albumose, wie die Menge des verdauten Albumins stetig zu, die des Acidalbumins bis 40°, um dann zu sinken. — Bei Steigerung der Säurekonz. von 0,1 auf 0,2 Proz. nimmt die Menge der sekundären Albumose zu, sie bleibt bei 0,3 Proz. konstant und nimmt bei 0,5 Proz. ab. Bis zu 0,2 Proz. HCl entsprechen die Mengen der letzteren den Quadratwurzeln aus den Säurekonzz. Bei höheren Konzz. der Säure sind die Albumosenmengen kleiner, und zwar verhalten sich diese Größen zueinander wie die um 0,2 verminderten in Zehntelprozz. ausgedrückten Konzz. — Die Mengen der sekundären Albumose verhalten sich bis zu 16stündiger Versuchsdauer nahe wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten; die Summe von Acidalbumin und primärer Albumose sind hingegen konstant. Die sekundären Albumosenmengen verhalten sich außerdem — solange noch Acidalbumin vorhanden ist — wie die Quadratwurzeln aus den verwendeten Pepsinmengen. — Sekundäre Albumose wird nur aus Acidalbumin, nicht direkt aus Albumin gebildet; ebenso die primären Albumosen. — Zur Bestimmung der relativen *Pepsinmenge* ist das Schützsche Verfahren [1]) das beste. Zur Bestimmung der sekundären Albumose wird das Verdauungsgemisch mit Ferriacetat ausgefällt und die optische Aktivität der Lsg. ermittelt. Die Einheit des Pepsins ist diejenige, die unter den von Schütz näher angegebenen Bedingungen 1 g sekundäre Albumose bildet. *P. R.*

Julius Schütz. Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung [2]). — Die Gültigkeit der „Schützschen Regel“, nach welcher die Mengen der in einer bestimmten Zeit gebildeten peptischen Verdauungsprodd. unter sonst gleichen Verhältnissen innerhalb bestimmter Grenzen den Quadratwurzeln aus den relativen *Pepsinmengen* gerade proportional sind, wird in dieser Arbeit neuerdings dargetan. Um die Menge der gebildeten Spaltprodd. des zur Untersuchung benutzten Hühnereiweißes festzustellen, wurde der auf die nicht mehr koagulablen Stoffe fallende Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Bei sehr hohen Konzz. der Pepsinlsg. bewirkt ein Zuwachs an Pepsingehalt nur ein verhältnismäßig geringes Zunehmen des in Lsg. übergehenden Stickstoffs. *P. R.*

Meinhard Pfaundler. Zur Kenntnis der Endprodukte der Pepsinverdauung [3]). — Lange dauernde Verdauung von Serumalbumin und Fibrin mit *Pepsin* führte zur Bildung von Endprodd., die im Mol. mehr als einen Kohlenstoffkern — bei dem Prod. aus Serumalbumin zumindest den Leucin- und einen Diaminkern — enthalten. Diese Substanzen geben keine Biuretrk. und sind durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar; sie stellen eine Stufe zwischen den einfachst gebauten Peptonen und den Aminosäuren dar. Die nähere Charakterisierung dieser Körperklasse wird in Aussicht gestellt. Endprodd. vom Charakter der einfachen Aminosäuren konnten nicht aufgefunden werden. *P. R.*

Rich. v. Zeynek. Über das durch Pepsinsalzsäure aus Oxyhämoglobin entstehende Hämatin und Hämochromogen [4]). — Lsgg. von *Oxyhämoglobinkristallen* wurden der Verdauung mit *Pepsinsalzsäure* unterworfen. Nach einiger Zeit setzt sich aus der Lsg. ein feiner brauner

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 9, 577; vgl. JB. f. 1885, S. 1991. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 30, 1—14. — [3]) Daselbst, S. 90—100. — [4]) Daselbst, S. 126—134

Schlamm von *Hämatin* ab. Das so erhaltene Hämatin ist wl. in A., ll. in verd. Alkalien. Auf Zusatz von Hydrazinhydrat wird das Hämochromogenspektrum sehr schön erhalten. Um das Hämatin in Hämin überzuführen, wird der noch feuchte Schlamm in Aceton suspendiert und gewöhnliche HCl (für 1 g Hämatin etwa 0,06 bis 0,08 g HCl) zugesetzt. Die Hämatinkörner gehen rasch in Lsg., und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von säulenförmigen Häminkristallen, die Dichroismus zeigen. Zus.: 60,93 bis 60,68 Proz. C, 5,35 bis 5,25 Proz. H, 11,27 bis 11,55 Proz. N, 8,57 bis 8,18 Proz. Fe, 4,88 bis 5,37 Proz. Cl; einer Formel $C_{34}H_{34}N_5FeClO_4$ entsprechend. Die Kristalle sind sehr wl. in sd. Chlf., fast unl. in Ä., leichter l. in Essigsäureanhydrid, schwer l. in sd. A. — Jedoch gelang die typische Kristallisation nicht immer. Versuche, durch Trypsinverdauung Hämatin zu erhalten, verliefen ohne Resultat. — Durch Lösen der Häminkristalle mit verd. Lauge und Fällen der Lsg. mit verd. H_2SO_4 erhält man einen voluminösen Hämatinniederschlag. Zus. der reinen Substanz: 62,24 Proz. C, 5,79 Proz. H, 11,28 Proz. N, 8,33 Proz. Fe, entsprechend der Formel $C_{34}H_{35}N_5FeO_5$. Das so dargestellte Hämatin ist unl. in A., wl. in Chlf., etwas mehr l. in A., besser l. in Essigsäureanhydrid und bedeutend mehr in Pyridin. Aus diesem Hämatin stellte Vf. das Hämochromogenammonium [1]) dar. Die Zus. des feucht roten, trocken braunroten Prod.: 62,39 bis 62,32 Proz. C, 5,4 bis 5,66 Proz. H, 13,29 Proz. N, 8,44 bis 8,87 Proz. Fe, entsprechend der Formel $C_{34}H_{38}N_6FeO_4$ oder der Formel $C_{68}H_{76}N_{12}Fe_2O_9$. *P. R.*

G. und H. Frerichs. Über Pepsin [2]). — Vff. haben eine Reihe Pepsinproben des Handels untersucht und hierbei gefunden, daß nur sehr wenige der Prüfungsvorschrift des D. A. B. entsprechen. *Tr.*

P. Macquaire. Über den Gebrauch des getrockneten und pulverisierten Fibrins für die Prüfung von Pepsin [3]). — Vf. schlägt vor, zu solchen Versuchen gewaschenes und bei 40° getrocknetes Fibrin zu verwenden. *Tr.*

V. Harlay. Bemerkungen, die sich auf die Einwirkung der Wärme auf Papaïn beziehen [4]). — Vf. zeigt durch seine Versuche, daß beim Erhitzen des *Papaïns* auf 100° dessen Verdauungstätigkeit nicht leidet. Auch bei Lsgg. dieses Enzyms trat keine Abschwächung im Verdauungsvermögen ein, wenn diese Lsgg. nicht über 75° erhitzt wurden, während bei 82° Vernichtung des Enzyms erfolgt. *Tr.*

V. Harlay. Reagiert Papaïn auf Pepsin und Pancreatin oder wird es durch diese Fermente zerstört [5])? — Nach den Versuchen des Vfs. vernichten *Pancreatin* und *Papaïn* sich weder ganz noch teilweise, sondern sie ergänzen ihre Wirkungen. Pepsin reagiert kaum auf Papaïn. Letzteres zerstört in neutraler oder schwach saurer Fl. das Pepsin. *Tr.*

Ed. von Freudenreich. Über das in der Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sogenannte Galactase [6]). — Vf. kann die Angaben von Babcock und Russell über die Ggw. eines unorganisierten Ferments in der Milch bestätigen. 20 bis 25 Proz. Ä. der Fettmilch

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 494; vgl. JB. f. 1898, S. 2660. — [2]) Apoth.-Zeitg. 15, 512—513. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 67—71. — [4]) Daselbst [6] 11, 268—272. — [5]) Daselbst, S. 466—469. — [6]) Landw. Jahrb. f. Schweiz 14, Heft 2; Milchzeit. 29, 245—247; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1137.

und 10 bis 12 Proz. Ä. oder Chlf. zur Magermilch hinzugefügt, führt Sterilität der Milch herbei. Ohne Änderung der Rk. schied in der durch Ä. sterilen Milch beim Stehen das Caseïn flockig aus, wurde gelatinös, und auf der Oberfläche blieb ein gelbliches, durchscheinendes Serum. Milchproben von dieser Beschaffenheit untersuchte nun Vf. auf ihren Gehalt an l. gemachten Proteïnstoffen. — Durch Formalin wird die Enzymwirkung geschwächt, ebenso durch Temperatur von 75°. Erwärmung von 30° schien deletär zu wirken. Das Enzym löst zwar das Caseïn, da aber die Zunahme des Amid-N stets unbedeutend war, besitzt es nur im geringen Maße die Fähigkeit, das Caseïn weiter zu spalten. Man kann wohl annehmen, daß die *Galactase*, infolge der Auflösung des Caseïns, die Arbeit der eigentlichen die Reifung des Käses verursachenden Bakterien vorbereitet. *P. R.*

S. M. Babcock und H. L. Russell. Galactase, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteïde der Milch [1]). — Die *Galactase* ist zwar mit anderen proteolytischen Enzymen tierischen und pflanzlichen Ursprungs verwandt, von den bisher beschriebenen aber verschieden. Das Ferment ist in der Milchsekretion der verschiedensten Arten von Säugetieren vorhanden und gehört zu der Klasse von Enzymen, deren am besten bekannter Repräsentant das Trypsin ist. Es wirkt kräftiger in neutralen oder schwach alkalischen Lsgg., obgleich es gegen saure Rk. weniger empfindlich ist als Trypsin. Die stärkste Wirkung besitzt es bei 37 bis 42°. In saurer Fl. ist die Wärmegrenze der Tätigkeit niedriger als in neutraler und alkalischer Lsg. Fügt man erwärmte Lsgg. von Galactase zu normaler Milch, so wird die Digestion durch 10 Minuten lange Erhitzung auf 70° verzögert und bei 76° sogar ganz verhindert. Bei der Gelatinprobe (Fermis Probe) trat selbst bei 65° keine Digestion ein. Das Ferment zers. H_2O_2 schnell. Durch den Charakter seiner Zers.-Prodd. kann es in der Milch leicht von allen anderen tierischen und bakteriellen proteolytischen Fermenten unterschieden werden. Vom Trypsin unterscheidet es sich, daß es selbst in den frühesten Digestionsstadien NH_3 bildet. Galactase ähnelt mehr den von verschiedenen peptonisierenden Bakterien stammenden Enzymen. Von B. subtilis und digerierenden Bakterien unterscheidet sich die Galactase durch die gleichförmige Verteilung des N in den verschiedenen Klassen von Digestionsprodd., wie Albumosen, Peptone, Amide und NH_3. *Tr.*

Orla Jensen. Studien über die Enzyme im Käse. [Referat von C. Momsen] [2]). — Die Ansicht von Duclaux, daß die Käsereifung durch Enzyme verursacht werde, fand in den Untersuchungen des Vfs. eine Bestätigung, indem er zeigte, daß jeder in W. zu einer feinen Emulsion verriebene Käse unter Formalinzusatz eine Selbstverdauung aufweist. Vermehrung des l. N war bei 35° schneller als bei Zimmertemperatur. Weiterhin richtete Vf. sein Augenmerk darauf, ob die *Galactase* der Milch in solchen Mengen in die frische Käsemasse übergeht, daß sie darin merkliche Umbildung des Caseïns hervorrufen kann, und ob die natürlichen Bedingungen diese Wirkung ermöglichen. In

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 17—21, 45—50, 79—88. —
[2]) Milchzeit. 29, 612—613, 643—644; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1029 u. 1127.

Übereinstimmung mit Freudenreich konnte auch Vf. zeigen, daß die Galactase mit Ä. bei 35° mehr als doppelt so schnell wirkt als bei Zimmertemperatur, während mit Formalin diese Beschleunigung bei 35° nicht auftritt. Dieser Unterschied zwischen Ä. und Formalin in der Wirkung der von Galactase hervorgebrachten Auflösung des Caseïns bei 35° kann als Mittel zum Nachweis für die Anwesenheit der Galactase („Formalinätherprobe") benutzt werden. — Direkt aus Magermilch hergestellte, nicht über 35° erwärmte Käsemasse enthält genug Galactase, um auf ähnliche Weise wie die Milch verändert zu werden. Je molkenreicher ein Käse ist, desto mehr Galactase enthält er von vornherein. — Weitere Versuche zeigten, daß 1. die Umbildung des Caseïns während der Reifung der Backsteinkäse hauptsächlich auf einer von der Oberfläche ausgehenden „unechten" Hefen- oder Bakteriengärung beruht, die jedenfalls in der ersten Zeit, von einer durch die ganze Käsemasse sich vollziehenden Pepsinverdauung unterstützt wird. 2. Die Umbildung des Caseïns während der Reifung des Emmenthaler Käses beruht auf einer gleichmäßig durch die ganze Käsemasse vor sich gehenden sowohl „unechten" als „echten" Bakteriengärung, die wahrscheinlich in der ersten Zeit von der Galactase unterstützt wird. Unter „echter" Gärung versteht Vf. eine solche, bei welcher der Abbauprozeß ein tiefgehender ist und besonders dazu dient, Energie zu erzeugen. Hat hingegen der weniger eingreifende Abbauprozeß hauptsächlich den Zweck, die vorliegenden Stoffe in eine leichter assimilierbare Form zu überführen, so ist die Gärung „unecht" oder „vorbereitend". *P. R.*

W. Windisch und B. Schellhorn. Über das eiweißspaltende Enzym der gekeimten Gerste [1]). — Nach dem Verfahren von Fermi konnten Vff. im Malz ein proteolytisches Enzym nachweisen; sowohl durch Extraktion mit dest. W. wie mit verd. Essigsäure konnte ein auf Gelatine wirksamer Auszug erhalten werden. Die günstigeren Resultate bei der Extraktion mit verd. Essigsäure glauben Vff. auf die die Enzymwirkung fördernde Eigenschaft der Säure zurückführen zu können. Die Tatsache, daß die Verflüssigung der Gelatine in alkalischer Lsg. schneller als in saurer erfolgt, weist auf die tryptische Natur des Enzyms hin. Normalerweise ist das Enzym in der Gerste nur in geringen Spuren vorhanden; eine wesentliche Vermehrung tritt erst bei Beginn der Keimung auf und wächst im weiteren Verlauf stetig an. — Die im kalten Auszug von Malz befindlichen Albumine und Albumosen werden durch Selbstverdauung weitgehend abgebaut, was ebenfalls für die Existenz eines proteolytischen Enzyms von tryptischer Natur spricht. Versuche über die Verdauung der Albumine zeigten, daß die Abnahme der Albumine in schwach essigsaurer Lsg. 41 Proz., in schwach alkalischer Lsg. 17 Proz., ohne Zusatz etwa 25 Proz. betrug. Zusatz von Salzen stand dem Einfluß von Säuren nach. Werden die Stoffwechselprodd. durch Dialyse weggeführt, so war ein stärkerer Verlust an Albuminen zu finden als bei Verwendung der Säure allein. — Eine weitgehende Isolierung des Enzyms erzielten Vff. durch Extraktion mit Glycerin, bei Vorbehandlung mit Essigsäure und Fällen mit A. Die mit dem Enzym angestellten

---

[1]) Wochenschr. Brauerei 17, 334—336, 409—413, 437—439, 449—452; Ref. Chem. Centr. 71, II, 489.

Versuche zeigen, daß es nicht imstande ist, unter den Bedingungen, unter denen bekannte tierische Enzyme Eiweiß auflösen, im unl. Zustande befindliches Eiweiß aufzulösen. Das Malzenzym gibt nur dann die Biuretrk., wenn es sich in Berührung mit Eiweißkörpern oder eiweißartigen Substanzen animalischer Herkunft befindet. Nur durch die Einw. auf in gelöstem Zustande vorhandene Eiweißsubstanzen ist die spaltende Kraft des Enzyms zu erkennen. — Im weiteren Verfolg der Verhältnisse ergab sich, daß auch Pepsin, Trypsin, Papayotin, Bromelin unter gewissen Bedingungen nicht fähig sind, Malzeiweiß zu lösen; die beiden letzteren pflanzlichen Enzyme konnten koaguliertes Malz- und Gersteneiweiß überhaupt nicht in Lsg. bringen. — Proteolytische Enzyme sind in einer Reihe von gekeimten Samen nachweisbar; es ist wahrscheinlich, daß sich solche stets bei der Keimung bilden. Bei niederer Temperatur ist der Abbau des gelösten Eiweiß durch das Enzym weitergehend, aber langsamer als bei höherer Temperatur. Zusatz von organischen Säuren wirkt fördernd auf den Abbau. *P. R.*

Fr. Weis. Über das proteolytische und ein eiweißkoagulierendes Enzym in keimender Gerste [Malz][1]. — Das proteolytische Enzym (Peptase) aus *Grünmalz* bewirkt eine ziemlich tief gehende Zers. der Eiweißstoffe. Vergleichende Versuche, die Vf. über die Einw. des Pepsins sowohl auf Glutin als auf Caseïn in milchsaurer und salzsaurer Lsg. von verschiedener Stärke anstellte, gaben das Resultat, daß durch Malzenzym mehr durch Gerbsäure nicht fällbarer N gebildet wurde als durch Pepsin. Das Temperaturoptimum liegt bei 47 bis 48°, die obere Grenze der Wirksamkeit bei 70°. Gegen Antiseptica ist die *Peptase* sehr empfindlich; organische wie unorganische Säuren üben bei einer geringen Konz. ($^1/_2$ Prom. H_2SO_4, 2 bis 4 Prom. Milch- oder Essigsäure) einen günstigen Einfluß aus. Wahrscheinlich verhält sich das Enzym verschiedenen Eiweißstoffen gegenüber verschieden. — Auch im *Darrmalzauszug* ist eine Enzymwirkung nachweisbar, indem dabei sowohl eine Selbstpeptonisierung wie auch eine Umbildung des Weizenglutins eintritt. Das Kochen zerstört das Enzym; geringer Gehalt an Milchsäure hat einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Wirkung. Die Peptase wirkt auch während des Brauprozesses und ist in hohem Grade für den Gehalt des Bieres an N-haltigen Bestandteilen bestimmend. — Außer den proteolytischen hat Vf. auch ein eiweißkoagulierendes Enzym (Lab) im Malz nachgewiesen. *P. R.*

A. Fernbach und L. Hubert. Über das proteolytische Enzym des Malzes[2]. — Die Ggw. eines proteolytischen Enzyms im *Malz* ist bereits seit langem vermutet, sie ist jedoch nie sicher nachgewiesen worden. — Vff. haben das Vorhandensein eines proteolytischen Enzyms sichergestellt, da sie zeigten, daß in der Kälte dargestellte wäss. Malzauszüge bei Temperaturen bis 70° Eiweiß verdauen und diese Fähigkeit durch Erhitzen verlieren. Das Temperaturoptimum für die Wirksamkeit des Enzyms liegt bei 60°; es wird beim Dörren des Malzes nicht zerstört. Die Zers. des Eiweißes scheint bis zur Bildung von Aminosäuren zu gehen; die Natur der Verdauungsprodd. ist verschieden je nach der jeweiligen Temperatur. Bei 40° werden in der Rk.-Fl. keine durch

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 79—97. — [2]) Compt. rend. 130, 1783—1785.

Phosphorwolframsäure fällbaren Prodd. gefunden. Bei 60° beträgt der Amino-N nur 50 bis 60 Proz. des l. N, bei 70° kaum 40 Proz. Es besteht also eine Analogie in der Wirksamkeit der Maltase und dieses proteolytischen Enzyms, indem dem Pepton die Dextrine, den Aminosäuren die Maltose entsprechen. *P. R.*

V. Harlay. Das proteolytische Ferment der keimenden Samen[1]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen des Vfs.[2]) nimmt Vf. an, daß die proteolytischen Enzyme der Pflanzen, die, wie das tierische Pepsin, ein grün werdendes Chromogen bilden, bei gewissen ausgewachsenen Phanerogamen vorkommen, während Fermente, wie das animalische Trypsin, die reichlich Tyrosin erzeugen, in gewissen rasch wachsenden Pflanzen, so bei den Pilzen, zu finden sind. Dem entsprechend konnte man erwarten, daß proteolytische Fermente der keimenden Samen dem Trypsin analog sind und Tyrosinase produzieren. Dies ist nach Untersuchungen des Vfs. bei keimenden Linsen auch der Fall. Fernbach und Hubert[3]) kamen zu demselben Resultat bei der Gerste. Wahrscheinlich verhalten sich alle keimenden Samen so. Für die Johannisbrotsamen konnte dies vom Vf. experimentell bestätigt werden. wie auch weiterhin bei diesen und bei den Linsensamen die Abwesenheit jenes Ferments, das das grün werdende Chromogen erzeugt. Die proteolytischen Enzyme der keimenden Samen scheinen also denen der Pilze analog zu sein. *P. R.*

A. Fernbach und L. Hubert. Über den Einfluß der Phosphate und einiger anderer organischer Stoffe auf das proteolytische Enzym des Malzes[4]). — In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß die primären Alkaliphosphate die Wirkung der Amylase des *Malzes* fördern, die sekundären sie hingegen hemmen. Dieselben Verhältnisse liegen auch für die Wirksamkeit des proteolytischen Enzyms vor. Wird zu einem Malzauszug, der auf Phenolphtaleïn sauer, auf Methylorange alkalisch reagiert, so viel Phosphorsäure hinzugefügt, daß die Rk. auf Methylorange unverändert blieb, so wird die proteolytische Wirksamkeit des Enzyms bedeutend (bis aufs 5 fache) gesteigert. Weiterer Zusatz von Phosphorsäure setzt die Wirksamkeit herab. — Diese Tatsachen spielen eine wichtige Rolle bei der Isolierung und Reinigung der Enzyme. Die verschiedene Wirksamkeit der aus ihren Lsgg. durch A. gefällten Enzympräparate gewinnt dadurch eine Erklärung, denn diese wird von der Art der mitgefällten Salze beeinflußt. — In derselben Weise fördert Zusatz von Calciumchlorid die Wirksamkeit des proteolytischen Enzyms, wenn sekundäre Phosphate zugegen sind, da dabei primäre entstehen; bei Abwesenheit jener wirkt Calciumchlorid hingegen hemmend. *P. R.*

Martin Hahn und Ludwig Geret. Über das Hefeendotrypsin[5]). — Die reichlichen Mengen koagulierbaren Eiweißes, die im frischen, nach Buchner dargestellten Hefepreßsaft vorhanden sind, verschwinden, auch beim Aufbewahren des Saftes im Eisschrank, nach drei Wochen. Das Gerinnsel, das bei der Digestion des Saftes bei 37° schon nach

[1]) Compt. rend. 131, 623—626. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 468; vgl. JB. f. 1899, S. 2594. — [3]) Compt. rend. 130, 1783; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Compt. rend. 131, 293—295. — [5]) Industr.-Bl. 40, 117—172; Ref. Chem. Centr. 71, II, 641.

2 Stdn. auftritt, löst sich allmählich bis auf einen kleinen Rest, in dem sich Tyrosin nachweisen läßt, auf; in der Fl. ist Leucin vorhanden. — Im ersten Stadium der Selbstverdauung ist die Menge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen zunehmend, sie sinkt nachher und steigt nach 2 Wochen wieder auf die frühere Höhe. — Phosphor wird bei der Autodigestion bereits nach wenigen Stunden fast vollständig als Phosphorsäure abgespalten. Albumosen werden nur in geringer Masse, echtes Pepton wird überhaupt nicht gebildet. Hefepreßsaft verdaut außerdem zugefügtes Pepton, zugefügte Albumosen, Fibrin, Eieralbumin, Caseïn, Glutencaseïn, Legumin. Temperaturoptimum liegt bei 40 bis 45°; bei 60° wird das Enzym abgetötet. Neutralsalze wirken begünstigend, Glycerin, Rohrzucker, A. von 10 bis 20 Proz. hemmend, während Antiseptica (Chlf., Thymol, Toluol, Salicylsäure) nicht hemmend wirken. — Neutrale und alkalische Lsgg. wirken hemmend auf die Proteolyse, am günstigsten ist schwach saure Rk. (etwa 0,2 Proz. HCl oder Essigsäure). Vermutlich ist das proteolytische Enzym als Zymogen in den Hefezellen vorhanden. — Das proteolytische Enzym der Hefe ist ein *Endoenzym*, d. h. es wirkt intracellulär. *P. R.*

G. Malfitano. Über die Protease des Aspergillus niger [1]. — In dem alkoh. Niederschlage des wäss. Auszuges von den Mycelien des Aspergillus niger ist eine *Protease* von den Eigenschaften einer pflanzlichen proteolytischen Diastase enthalten. Sie wirkt auf Gelatine, Nucleoalbumine, Globuline, Albuminate ein, nicht auf Albumin. Ist nicht imstande, koaguliertes Eiweiß zu lösen. — Beste Wirksamkeit in einer gegen Methylorange neutralen Lsg. *P. R.*

Tier- und Pflanzenchemie.

Franz Hofmeister und Otto von Fürth in Straßburg i. Elsaß. Darstellung der Eisenverbindung der blutdrucksteigernden Substanz der Nebennieren. [D. R.-P. Nr. 113811] [2]. — Die durch Reduktion haltbar gemachte blutdrucksteigernde *Nebennierensubstanz* wird in Form der Eisenverb. isoliert. Die mit Na_2CO_3-Lsg. genau neutralisierte salzsaure oder schwefelsaure Lsg. zeigt die örtliche gefäßverengende und blutdrucksteigernde Wirkung der Nebennierenauszüge in hohem Maße. *Oett.*

Otto von Fürth. Zur Kenntnis der brenzkatechinähnlichen Substanz der Nebennieren. II. Mitteilung [3]. — Das von Abel in der Nebenniere aufgefundene *Epinephrin* [4] ist durchaus verschieden von dem vom Vf. studierten brenzkatechinähnlichen Bestandteile der Nebenniere, dem *Suprarenin* [5], und dieses letztere ist als der ausschließliche Träger der blutdrucksteigernden Wirkung der Nebennierenextrakte anzusehen. *P. R.*

Josef Perino in Zehlendorf bei Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Nährextraktes aus Pflanzen. [D. R.-P. Nr. 110146] [6]. — Die zerkleinerten Pflanzenteile werden mit in W. aufgelösten oder auf-

---

[1]) Ann. Inst. Pasteur 14, 420—447; Ref. Chem. Centr. 71, II, 391. — [2]) Patentbl. 21, 1191. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 105—123. — [4]) Daselbst 26, 15. — [5]) Daselbst 28, 318; vgl. JB. f. 1898, S. 2722. — [6]) Patentbl. 21, 747.

geschlämmten Carbonaten des Na, Ca oder Fe im luftverd. Raume durch einige Zeit nicht über 60° digeriert. Die filtrierte klare Lsg. wird bis zur Extraktdicke eingedampft. *Oett.*

A. Rössing. Über Fischkonserven [1]). — Zur Untersuchung kamen eine größere Anzahl Blechdosen mit konserviertem Stockfisch und mit Languste. Beim Öffnen der Büchse zeigte sich der Inhalt von meist blasser, hier und da schwärzlicher Farbe, stark alkalisch. Die Innenwandung der Dose war angegriffen, mit einem weißlichen, krustenartigen Belag behaftet, in welchem Phosphorsäure, Sn und etwas Fe nachweisbar waren. — Die Versuche ergaben, daß bei phosphorsäurehaltigem oder ammoniakalischem Doseninhalt eine allmähliche Auflsg. des Zinns stattfindet, die lediglich von der Zeit der Aufbewahrung und der Konz., nicht aber von der sonstigen Beschaffenheit des Inhalts abhängt. Die Menge des in den Inhalt übergegangenen Sn und Fe betrug bis 0,153 g SnO_2 und 0,204 g Eisenphosphat. Der Gehalt des gesamten Doseninhalts einer Stockfischkonserve an NH_3 (bzw. Aminbasen) betrug im Durchschnitt 0,065 Proz. Die Untersuchung der Asche von Stockfisch (I), wie die eines Büchsenhummers (II) ergab in Proz.:

	SO_3	ZnO	P_2O_5 l. in W.	P_2O_5 unl. in W.	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Cl	CO_2
I.	Spur	0,095	12,943	2,800	0,662	1,411	0,598	0,235	25,704	29,315	31,805	1,065
II.	—	0,028	0,991	16,101	11,140	4,631	—	0,865	11,238	26,036	36,486	0,216

Eine Gefahr für die Gesundheit infolge abgelösten und in den Inhalt übergegangenen Zinns liegt kaum vor, da das Metall in wasserunl. Zustande vorhanden ist und vom Magensaft wohl nur in Spuren gelöst werden dürfte. Um den Konserven ein frisches Aussehen zu bewahren. ist beim Konservieren größte Sauberkeit und Schnelligkeit, wie hinreichende Sterilisation unerläßlich. Eine genügende Flüssigkeitsmenge scheint von großer Bedeutung zu sein. — Das bereits früher vom Vf. über Gemüse Gesagte [2]), daß dieselben schon bei kurzer Aufbewahrung vor der Verarbeitung zu Konserven eine Zers. ihrer Eiweißstoffe erleiden, wodurch sie mindestens die Veranlassung zu starker Färbung der Dosen geben, gilt in noch höherem Maße von Fischen, insbesondere in heißen Klimaten. *P. R.*

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 147—152. — [2]) Daselbst 35, 38.

Autorenregister.

Sachregister.

Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp.**

Herausgegeben unter Mitwirkung von

W. Bein, A. Bornträger, O. T. Christensen, W. Fahrion, C. Fromme, C. Heil, C. Laar, E. Ludwig, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheid, A. Smita, W. Suida, A. Weltner, H. Weyer von **F. Fittica.**

Für 1886. 6 Hefte. 1888—90. (XXXVI u. 2654 S.) . . . . M. 60.—.
Für 1887. 6 Hefte. 1890—91. (XLIV u. 3107 S) . . . . M. 70.—.
Für 1888. 7 Hefte. 1890—93. (XLVIII u. 3371 S.) . . . . M. 75.—.
Für 1889. 7 Hefte. 1892—95. (XLVIII u. 3219 S.) . . . . M. 72.50.
Für 1890. 7 Hefte. 1894—97. (LVIII u. 3357 S.) . . . . M. 80.—.
Für 1891. 7 Hefte. 1896—98. (LX u. 3160 S.) . . . . M. 76.50.
Für 1892. 7 Hefte. 1896—1900. (C, LXXVIII u. 3348 S.) . . . . M. 88.—.

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen von **G. Bodländer.**

Für 1893. 8 Hefte. 1900—01. (LXXXVIII u. 2607 S.) . . . . M. 85.—.
Für 1894. Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. 10 Hefte. 1901—03. (2 Bl., CII u. 3190 S.) . . . . M. 100.—.
Für 1895. Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. 11 Hefte. 1902—04. (CXIII S., 4 Bl. u. 3543 S.) . . . . M. 114.—.
Für 1896. Begonnen von K. v. Buchka, fortgesetzt von G. Bodländer. 8 Hefte. 1897—1901. (4 Bl., XCII u. 2701 S.) . . . . M. 90.—.
Für 1897. Herausgegeben von G. Bodländer. 10 Hefte. 1901—02. (2 Bl., CXII S., 1 Tab. u. 3344 S.) . . . . M. 108.—.

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen von **G. Bodländer** und **W. Kerp.**

Für 1898. 11 Hefte. 1903—05. (4 Bl., XCVII, *LXIII* u. 3091 S.) . . . . . . M. 104.—.
Für 1899. 10 Hefte. 1904—05. (LXXXIX, *LVIII* u. 2888 S.) . . . . M. 102.—.
Für 1900. Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und J. Troeger. Heft 1—8. 1906—07. (XXXII u. 1856 S.) . . . . M. 80.—.
Für 1903. Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. 9 Hefte. 1904—05. (LXXV, *VIII* u. 2224 S. u. 1 Porträt) . . . . M. 85.—.
Für 1904. 11 Hefte. 1905—07. (CII u. 2521 S.) . . . . M. 110.—.

General-Register für die Berichte 1877 bis 1886. gr. 8.

I. Teil. Autoren-Register. 1898. 2 Bl. u. 616 S.) M. 30.—.
II. Teil. Sach-Register. In zwei Hälften. 1898. (4 Bl. u. 1620 S.) M. 70.—.

General-Register für die Berichte 1887 bis 1896. gr. 8.

I. Teil. Autoren-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1904. 2 Bl. u. 873 S. M. 50.—.
II. Teil. Sach-Register. Herausgeg. von G. Bodländer †. 1907. 2 Bände. (1580 S.) M. 80.—.

Vorzugspreise der Serie 1886—1899 einschließl. der obigen General-Register M. 1000.—, anstatt M. 1455.—. Einzelne Jahrgänge können nur zu dem Ladenpreise abgegeben werden.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

☛ Diesem Hefte sind beigegeben: Drei Prospekte der Verlagsbuchhandlung von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig,** betr. 1. **Ein Verzeichnis** chemischer Werke. — 2. ***Spiegel,*** **Der Stickstoff.** — 3. ***Kerl,*** Handbuch der gesamten Tonwaren-Industrie.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

J. Troeger

Für 1900

Neuntes Heft

(Ausgegeben Oktober 1907)

Schluß des Jahrgangs

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1907

118*

Systematisches Register.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Paraffine (Kohlenwasserstoffe)
C_nH_{2n+2}.


Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Alkylene).

Acetylene (Kohlenwasserstoffe) C_nH_{2n-2}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe.

Chlorderivate der C_nH_{2n+2}.

Chlorderivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Bromderivate der C_nH_{2n+2}.

Bromderivate der C_nH_{2n}.

Bromderivate der C_nH_{2n-2}.

Jodderivate der C_nH_{2n+2}.

Jodderivate der C_nH_{2n}.

Nitroso- und Nitroderivate.

Nitroparaffine.

Nitroverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Alkohole.

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Glycole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Glycole $C_nH_{2n}O_2$.

Alkohole mit drei und mehr Atomen Sauerstoff.

Äther der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Äther der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Äther der Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

Ester der einbasischen anorganischen Säuren.

Nitrite.

Nitrate.

Ester mehrbasischer anorganischer Säuren.

Sulfate.

Ester der Phosphorsäure.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Mercaptane.

Sulfide.

Sulfinverbindungen.

Sulfonsäuren.

Säuren.

Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Derivate der Fettsäuren.

Säureanhydride.

Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Chlorderivate.

Bromderivate.

Jodderivate.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ u. $C_nH_{2n-8}O_3$.

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_6$.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ und Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ bis $C_nH_{2n-8}O_7$.

Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$ bis $C_nH_{2n-10}O_8$.

Säuren mit mehr als acht Atomen Sauerstoff.

Tierische Fette und Wachsarten.

Pflanzenfette.

Schwefelderivate der Säuren.

Thiosäuren.

Thetinderivate.

Aldehyde.

Aldehyde $C_nH_{2n}O$.

Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Ketone $C_nH_{2n-4}O$ und $C_nH_{2n-6}O$.

Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$.

Triketone.

Sulfone.

Kohlehydrate.

Kohlehydrate $C_5H_{10}O_5$.

Glucosegruppe $C_6H_{12}O_6$.

Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Polysaccharide.

Cellulosegruppe $C_6H_{10}O_5$.

Stärke.

Gummiarten.

Basen mit einem Atom Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+3}N$.

Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Basen $C_nH_{2n-1}N$.

Hydroxylamine.

Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+4}N_2$.

Basen mit mehr als zwei Atomen Stickstoff.

Aminoalkohole.

Aminosäuren.

Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Aminoderivate der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Aminoderivate der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

Cyansäuren.

Cyanderivate der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Cyanderivate der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Cyanderivate der Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Cyanderivate der Säuren mit mehr als vier Atomen Sauerstoff.

Säureamide.

Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Amide ungesättigter Säuren.

Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Amide der Kohlensäure.

Uracil- und Puringruppe.

Amide der Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Amide der Säuren mit mehr als vier Atomen Sauerstoff.

Nitrile.

Nitrile der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Nitrile ungesättigter Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Nitrile der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Nitrile der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

Diazoverbindungen der Fettreihe.

Phosphor-, Arsen- u. metallorganische Verbindungen.

Phosphorverbindungen.

Arsenverbindungen.

Antimonverbindungen.

Zinkverbindungen.

Quecksilberverbindungen.

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}.

Chlorderivate der C_nH_{2n-6}.

Chlorderivate der C_nH_{2n-8}.

Chlorderivate der C_nH_{2n-10}.

Chlorderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Bromderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Jodderivate der C_nH_{2n-6}.

Jodderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen.

Jodosoderivate.

Jodiniumverbindungen.

Nitrosoderivate.

Nitroderivate.

Nitroderivate hydrierter Kohlenwasserstoffe.

Nitroderivate der C_nH_{2n-6}.

Nitroderivate des Benzols.

Arylhydroxylamine.

Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Hydroaromatische Amine.

Derivate der C_nH_{2n-6}.

Anilinderivate.

Säureanilide.

Anilinderivate.

Derivate des p-Toluidins.

Derivate des Benzylamins.

Derivate des Phenyläthylamins.

Derivate der Xylidine.

Basen $C_9H_{13}N$.

Basen $C_{12}H_{19}N$.

Basen der C_nH_{2n-8}.

Derivate der Naphtylamine.

Aminoderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Diamine.

Phenylendiamine.

Triamine und Tetramine.

Hydrophenole.

Phenole.

Phenole $C_nH_{2n-6}O$.

Derivate des Phenols.

Derivate der Phenole $C_9H_{12}O$.

Derivate der Phenole $C_{10}H_{14}O$.

Phenole $C_nH_{2n-8}O$ und $C_nH_{2n-10}O$.

Thiophenole.

Amidophenole.

Aminoderivate der $C_nH_{2n-6}O$.

Aminoderivate des Phenols C_6H_6O.

Naphtole.

Phenole $C_nH_{2n-14}O$.

Phenole $C_7H_8O_2$.

Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$.

Höhere zweiwertige Phenole.

Phenole mit drei Atomen Sauerstoff.

Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$.

Phenole mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

Aromatische Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Hydrierte Alkohole.

Alkohole $C_nH_{2n-6}O$.

Alkohole $C_nH_{2n-8}O$.

Alkohole $C_nH_{2n-14}O$.

Alkohole $C_nH_{2n-22}O$.

Cholesteringruppe.

Aromatische Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole.

Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Hydrierte aromatische Säuren.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Schwefelhaltige Derivate der Benzoësäuren.

Säuren $C_8H_8O_2$.

Säuren $C_9H_{10}O_2$.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ **bis** $C_{18}H_{18}O_2$.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$ und $C_nH_{2n-14}O_2$.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ bis $C_nH_{2n-24}O_2$.

Hydrierte Säuren.

Oxycarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$ und $C_nH_{2n-14}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Säuren $C_nH_{2n-20}O_3$ bis $C_nH_{2n-30}O_3$.

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Hydrierte Säuren.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$ bis $C_nH_{2n-16}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$ bis $C_nH_{2n-30}O_4$.

Säuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_5$ bis $C_nH_{2n-18}O_5$.

Säuren $C_nH_{2n-20}O_5$ bis $C_nH_{2n-26}O_5$.

Hydrierte Säuren.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$ bis $C_nH_{2n-16}O_6$.

Aldehyde C_8H_8O 1222.

Aldehyde $C_9H_{10}O$ und $C_{10}H_{12}O$.

Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$.

Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff.

Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.

Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.

Ketone und Oxyketone.

Cyklische Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Ketone $C_nH_{2n-6}O$.

Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

Ketone $C_nH_{2n-36}O$ und $C_nH_{2n-38}O$.

Polyketone.

Hydrierte Diketone.

Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$.

Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.

Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.

Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Höhere Diketone.

Triketone.

Tetraketone.

Chinole.

Chinone.

Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.

Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

Chinone $C_nH_{2n-24}O_2$ bis $C_nH_{2n-28}O_2$.

Campherarten.

Terpene.

Sesquiterpene.

Ätherische Öle.

Kautschuk.

Harze.

Farbstoffe.

Flechtenstoffe.

Gerbstoffe.

Stoffe unbekannter Konstitution.

Glucoside.

Bitterstoffe.

Alkaloide.

Furan- und Cumarongruppe.

Furane.

Cumarone.

Thiophengruppe.

Pyrrolgruppe.

Indolgruppe.

Pyrazolgruppe.

Imidazol oder Glyoxalingruppe.

Oxazol- und Thiazolgruppe.

Triazolgruppe.

Biazolone, Thiodiazole, Tetrazolone.

Pyrongruppe.

Pyridingruppe.

Hydropyridine.

Chinolingruppe.

Isochinolingruppe.

Acridingruppe.

Oxazin- und Thiazingruppe.

Pyridazingruppe.

Pyrimidingruppe.

Chinazolingruppe.

Phenazin- und Chinoxalingruppe.

Triazin- und Tetrazingruppe.

Diazoverbindungen.

Azokörper.

Azoxyverbindungen.

Hydrazoverbindungen.

Aromatische Hydrazine.

Formazylreihe.

Phosphor-, Arsen- und Siliciumverbindungen.

Eiweißstoffe.

Albumine, Globuline, Fibrine, Nucleoalbumine.

Umwandlungsprodukte.

Nucleoproteïde. Hämoglobin. Blut.

Glukoproteïde.

Albuminoide.

Toxine.

Fermente.

Enzyme, welche Kohlenhydrate spalten.

Enzyme, welche Glukoside, Fette und Tannin spalten.

Oxydierende Fermente.

Proteolytische Enzyme.

Gerinnungsenzyme.

Abkürzungen in den Literaturangaben

zum

„Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“.

Accad. dei Lincei Rend.	bedeutet:	Atti della reale accademia dei Lincei Rendiconti. — Roma.
Amer. Chem. J.	bedeutet:	American Chemical Journal; edited by Ira Remsen. — Baltimore (Selbstverlag).
Amer. Chem. Soc. J.	„	The Journal of the American Chemical Society. William A. Noyes, Editor, Edward Hart, W. F. Hillebrand, J. H. Long, Wm. Mc Murtrie, Arthur A. Noyes, H. N. Stokes, H. P. Talbot, H. W. Wiley, committee on papers and publications. — Easton (PA. The Chemical Publishing Company).
Analyst	„	The Analyst. — London.
Ann. Chem.	„	Justus Liebigs Annalen der Chemie, herausgegeben von E. Erlenmeyer, R. Fittig, A. v. Baeyer, O. Wallach und J. Volhard. — Leipzig (C. F. Winter).
Ann. chim. farm.	„	Annali di chimica e di farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano (Dottore Francesco Vallardi).
Ann. chim. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Berthelot, Mascart, Moissan. — Paris (Masson et Cie.).
Ann. Phys.	„	Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge unter Mitwirkung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin und insbesondere von M. Planck herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
Ann. Phys. Beibl.	„	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
Apoth.-Zeitg.	„	Apotheker-Zeitung. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein; Redakteur W. Wobbe. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmazie, herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein unter Redaktion von E. Schmidt und H. Beckurts. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. ph. nat.	„	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève (Georg et Cie., Basel).

Beitr. chem. Phys. u. Path. bedeutet: Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Herausgegeben von Franz Hofmeister. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

Belg. Acad. Bull. bedeutet: Bulletin de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles (Hayez).

Ber. „ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Ber. Phys. Ges. „ Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Im Auftrage der Gesellschaft herausgegeben von Karl Scheel. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

Berg- u. Hüttenm. Zeitg. bedeutet: Berg- und Hüttenmännische Zeitung. Redaktion G. Köhler u. F. Kolbeck. — Leipzig (Arthur Felix).

Berl. Akad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der Königl. Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. — Berlin (Georg Reimer).

Boll. chim. farm. „ Bolletino di chimica e di farmacologia.

Bull. ass. Belg. chim. „ Bulletin de l'association Belge de chimistes.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc. Secrétaire de la redaction: Béhal. — Paris (Masson et Cie.).

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt. Redigiert von A. Hesse. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Chem. Ind. „ Die chemische Industrie. Zeitschrift, herausgegeben vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Redigiert von O. N. Witt. — Berlin.

Chem. News „ Chemical News and Journal of physical science. Edited by Wm. Crookes. — London (Edwin John Davey).

Chem. Soc. Ind. J. „ Journal of the society of chemical Industry. Edited by Watson Smith. — London (Eyre and Spottiswoode).

Chem. Soc. J. „ Journal of the chemical society. — London (Gurney and Jackson).

Chemikerzeit. „ Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen. — Cöthen, Anhalt (Selbstverlag).

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris (Gauthier-Villars).

Deutsche Chemikerzeit. bedeutet: Deutsche Chemiker-Zeitung und chemisch-technischer Centralanzeiger. Herausgegeben von Eugen Grosser. — Berlin (Eugen Grosser).

Dingl. pol. J. bedeutet: Dinglers polytechnisches Journal. Redigiert von M. Rudeloff. — Berlin (Richard Dietze).

druck und den gesamten Farbenverbrauch. Herausgegeben von A. Lehne. — Berlin (Julius Springer).

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Rom (La direzione della gazzetta chimica, Via Panisperna 89).

JB. „ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

J. chim. phys. (Guye) bedeutet: Journal de Chimie, Physique etc. Herausgegeben von Philippe-A. Guye. — Genève (Henry Kündig). Paris (Gauthier-Villars).

J. Frankl. Inst. bedeutet: The Journal of the Franklin Institute. Devoted to science and the Mechanic Arts. Edited by H. W. Jayne, chairman, Edwin S. Balch, Persifor Frazer, Louis E. Levy, Coleman Sellers, Wm. H. Wahl. — Philadelphia (Franklin Institute).

J. Pharm. Chim. „ Journal de Pharmacie et de Chimie. Redacteur Riche. — Paris (Octave Doin).

J. physic. Chem. „ The Journal of physical chemistry. Edited by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. — Ithaca N. Y. Selbstverlag. Leipzig (Bernh. Liebisch).

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von Ernst v. Meyer. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

J. russ. phys.-chem. Ges. bedeutet: Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. — St. Petersburg.

Landw. Jahrb. bedeutet: Landwirtschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft und Archiv des königl. preußischen Landes-Ökonomie-Kollegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin (Paul Parey).

Landw. Vers.-Stat. „ Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft. Herausgegeben von O. Kellner. — Berlin (Paul Parey).

Lond. R. Soc. Proc. „ Proceedings of the Royal Society. Harrison and Sons. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Monatsh. Chem. „ Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. — Wien (Carl Gerolds Sohn).

Monit. scientif. „ Moniteur scientifique du Dr. Quesneville. Recueil Mensuel. — Paris.

Naturw. Rundsch. „ Naturwissenschaftliche Rundschau. Herausgegeben von W. Sklarek. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

St. Pétersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. — St. Petersburg.

Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. bedeutet: Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

Patentbl. bedeutet: Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Herausgegeben von dem Kaiserl. Patentamt. — Berlin (Carl Heymann).

Pharm. Centr.-H. „ Pharmazeutische Centralhalle.

Pharm. J. „ Pharmaceutical Journal. Published by the Pharmaceutical Society of Great-Britain. — London (William Inglis Richardson).

Pharm. Zeitg. „ Pharmazeutische Zeitung. Begründet von H. Müller. Herausgegeben von H. Böttger. — Berlin (Julius Springer).

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Lord Kelvin, George Francis Fitzgerald and William Francis. — London (Taylor and Francis).

Physik. Zeitschr. „ Physikalische Zeitschrift. Herausgegeben von E. Riecke u. H. Th. Simon. — Leipzig (S. Hirzel).

Rec. trav. chim. Pays-Bas bedeutet: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique par W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, É. Mulder etc. — Leiden (A. W. Sijthoff).

Rev. Chim. anal. appl. bedeutet: Revue de la Chimie analytique et appliquée.

Russ. Zeitschr. Pharm. bedeutet: Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland. Herausgegeben von der Pharmazeut. Gesellschaft zu St. Petersburg.

Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science. Established by Benjamin Silliman in 1818. Editor: Edward S. Dana. — New Haven, Connecticut (The Tuttle, Morehouse & Taylor Co.).

Stahl „ Stahl und Eisen. Düsseldorf (A. Bagel).

Staz. sperim. agrar. ital. bedeutet: Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratori di Chimica agraria del Regno. Diretto dal Dott. Gino Eugini. — Modena (Societa Tipografica).

Textil-Färb.-Zeitg. bedeutet: Textil- und Färberei-Zeitung. Herausgegeben von A. Buntrock und S. Tschierschky. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

Wien. Akad. Ber. „ Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Abteilung IIa, Abteilung IIb. — Wien (Carl Gerolds Sohn).

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von H. u. W. Fresenius u. von E. Hintz. — Wiesbaden (C. W. Kreidel).

Zeitschr. angew. Chem. bedeutet: Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ des Vereins deutscher Chemiker. Herausgegeben von B. Rassow. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. anorg. Chem. „ Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgegeben von G. Tammann und R. Lorenz. — Hamburg und Leipzig (Leopold Voss).

Zeitschr. Elektrochem. „ Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Herausgegeben von der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie unter Leitung von R. Abegg. — Halle a. S. (Wilhelm Knapp).

Zeitschr. f. wissensch. Photographie, -physik, -chemie bedeutet: Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Herausgegeben von E. Englisch und K. Schaum. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

Zeitschr. Krist. bedeutet: Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. Nahrungsm. „ Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Herausgegeben und geleitet von Dr. Hans Heger. — Wien (Moritz Perles). (Später: Österreichische Chemiker-Zeitung.)

Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. bedeutet: Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins.

Zeitschr. physik. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausgegeben von Wilh. Ostwald und J. H. van't Hoff. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. bedeutet: Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht.

Zeitschr. physiol. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von A. Kossel. — Straßburg (Carl J. Trübner).

Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. bedeutet: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger und J. König. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. bedeutet: Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches. Herausgegeben vom Vereins-Direktorium. Redakteur A. Herzfeld. — Berlin (Selbstverlag).

Verzeichnis der Abkürzungen.

A.	bedeutet	Alkohol.
Ä.	„	Äther.
äth.	„	ätherisch.
alkoh.	„	alkoholisch.
App.	„	Apparat.
atm.	„	Atmosphäre.
Bzl.	„	Benzol.
cal.	„	Calorie.
Chlf.	„	Chloroform.
D.	„	Dichte (Spez. Gew.).
$D.^{15}$	„	Spez. Gew. bei 15°.
$D.^{15}_{4}$	„	Spez. Gew. bei 15°, bezogen auf W. von 4°.
DD.	„	Dichten (spez. Gewichte).
D. C.	„	Dielektrizitätskonstante.
Dampfd.	„	Dampfdichte.
Darst.	„	Darstellung.
Dest.	„	Destillation.
EMK	„	Elektromotorische Kraft.
Einw.	„	Einwirkung.
Entw.	„	Entwickelung.
Fl.	„	Flüssigkeit.
Ggw.	„	Gegenwart.
Gew.	„	Gewicht.
K.	„	elektrische Dissoziationskonst. Gleichgewichtskonstante.
konz.	„	konzentriert.
Konz.	„	Konzentration.
korr.	„	korrigiert.
kryosk.	„	kryoskopisch.
l.	„	löslich.
ll.	„	leicht löslich.
Lsg.	„	Lösung.
mol.	„	molekular.
Mol.	„	Molekül (Molekel).
Mol	„	Gramm-Molekül.
Mol. Best.	„	Molekulargewichtsbestimmung.
n	„	normal (als Bezeichnung d. Konstitution oder des Gehaltes).

P. Ä.	bedeutet	Petroläther.
Proz.	„	Prozent.
$^0/_0$ig	„	prozentig.
Prom.	„	Promille.
$^0/_{00}$ig	„	promillig.
Prod.	„	Produkt.
Rk.	„	Reaktion.
red.	„	reduziert.
Sdp.	„	Siedepunkt.
$Sdp._{760}$	„	Siedepunkt bei 760 mm Druck.
Smp.	„	Schmelzpunkt.
schm.	„	schmelzend, schmilzt.
sd.	„	siedend, siedet.
sll.	„	sehr leicht löslich.
spez.	„	spezifisch.
Tl.	„	Teil.
Tle.	„	Teile.
unl.	„	unlöslich.
Verb.	„	Verbindung.
verd.	„	verdünnt.
Vf.	„	Verfasser.
Vol.	„	Volumen.
W.	„	Wasser.
w.	„	warm.
wl.	„	wenig löslich.
wäss.	„	wässerig.
Zers.	„	Zersetzung.
zers.	„	zersetzend, zersetzt.
Zus.	„	Zusammensetzung.
km	„	Kilometer.
m	„	Meter.
cm	„	Centimeter.
mm	„	Millimeter.
cbm	„	Cubikmeter.
l	„	Liter.
ccm	„	Cubikcentimeter.
cmm	„	Cubikmillimeter.
qm	„	Quadratmeter.
qcm	„	Quadratcentimeter.
qmm	„	Quadratmillimeter.
kg	„	Kilogramm.
g	„	Gramm.
mg	„	Milligramm.

Verzeichnis
der
Herren Mitarbeiter am Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1900.

A. bezeichnet Dr. *F. Auerbach* in Berlin.
Ba. " Dr. *H. Barschall* in Berlin.
Baur " Prof. Dr. *E. Baur* in Braunschweig.
Bie. " Prof. Dr. *J. Biehringer* in Braunschweig.
Bdl. " Prof. Dr. *G. Bodländer* † in Braunschweig.
Bl. " Dr. *Bollenbach* in Münster in Westfalen.
B. " Dr. *P. Breull* in Essen a. d. Ruhr.
Bsch. " Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
H. D. " Dr. *H. Danneel* in Friedrichshagen bei Berlin.
Dz. " Privatdozent Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Fa. " Dr. *W. Fahrion* in Höchst a. Main.
Frw. " Dr. *R. Fritzweiler* in Berlin.
Fro. " Prof. Dr. *E. Fromm* in Freiburg i. Breisgau.
Fu. " Dr. *W. Fulda* in Griesheim a. Main.
W. H. " Privatdozent Dr. *W. Hinrichsen* in Berlin.
Ht. " Prof. Dr. *Ed. Hjelt* in Helsingfors.
Kb. " Prof. Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Kpl. " Privatdozent Dr. *J. Koppel* in Pankow bei Berlin.
Lw. " Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Ltm. " Prof. Dr. *A. Lottermoser* in Dresden.
L. " Dr. *R. Lucas* in Leipzig-Plagwitz.
M. " Privatdozent Dr. *Julius Meyer* in München.
Oett. " Dr. *K. Oettinger* in Wien.
Op. " Dr. *S. Oppenheimer* in Abbadia San Salvatore (Italien).
H. R. " Dr. *H. Riesenfeld* in Berlin.
P. R. " Dr. *P. Rona* in Berlin.

S.	„	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *H. Salkowski* in Münster falen.
E. S.	„	Dr.-Ing. *E. Salm* in Aachen.
Schm.	„	Dr. *Otto Schmidt* in Ludwigshafen a. Rh.
Si.	„	Dr. *A. Siemens* in Griesheim a. Main.
Se.	„	Prof. Dr. *W. Sonne* in Darmstadt.
Stlm.	„	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Tl.	„	Dr. *W. Theel* in Spandau.
Tr.	„	Prof. Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	„	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

von **Ossian Aschan,**

a. o. Professor an der Universität Helsingfors.

Mit 4 eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 40 ℳ, geb. 42 ℳ.

(Mit dem Preise der Otto Vahlbruch-Stiftung gekrönt.)

Die Konstitution des Kamphers

und seiner wichtigsten Derivate.

Die theoretischen Ergebnisse der Kampherforschung monographisch dargestellt von

Ossian Aschan,

a. o. Professor an der Universität Helsingfors.

gr. 8. Preis geh. 3,50 ℳ.

Lehrbuch der gerichtlichen Chemie

in zwei Bänden.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage

bearbeitet von

Dr. Georg Baumert,
Professor u. Leiter d. Universitäts-Laboratoriums für Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

Dr. M. Dennstedt,
Professor und Direktor des chemischen Staats-Laboratoriums in Hamburg

und

Dr. F. Voigtländer,
Assistent am chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.

Erster Band. **Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden,** mit Berücksichtigung steueramtlicher Untersuchungen, sowie der Vegetationsschädigung durch Rauch u. dgl. Mit 53 eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 12 ℳ, geb 13 ℳ.

Zweiter Band. **Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw.** unter besonderer Berücksichtigung der **Photographie.** Mit 98 Abbildungen einschließlich einer farbigen Spektraltafel. gr. 8. Preis geh. 9 ℳ, geb. 10 ℳ.

Sechs Vorträge

über das

thermodynamische Potential

und seine Anwendungen auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme,

eingeleitet durch zwei Vorträge über **„Nichtverdünnte Lösungen“** und über den **„Osmotischen Druck“**

von **J. J. van Laar.**

gr. 8. Preis geh. 3,50 ℳ, geb. in Lnwd. 4,20 ℳ.

Ausführlicher Verlagskatalog kostenfrei.

